EIN ANALOGON ZUM HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-VERFAHREN BEI VERWENDUNG DES VARIANZMINIMIERUNGSPRINZIPS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
GERHARD PAULI
aus Osnabrück

Düsseldorf
1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0019

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter:
Prof. Dr. H. Kleindienst

2. Berichterstatter:
Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Tag der mündlichen Prüfung:
18.2.1983

Die vorliegende Arbeit entstand in der
Zeit vom Sommer 1977 bis Januar 1983 im
Institut für Physikalische Chemie der
Universität Düsseldorf
unter der Anleitung von
Prof. Dr. H. Kleindienst.

Herrn Prof. Dr. Kleindienst möchte ich für
die Anregung zu dieser Arbeit, für seine
Unterstützung und stete Diskussions-
bereitschaft herzlich danken,
ebenso dem Direktor des Instituts,
Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus, für die
gewährten Arbeitsmöglichkeiten.

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung	1
II	Die Varianzminimierung	5
III	Das Hartree - Fock - Roothaan - Verfahren und sein Analogon zur Fehlerminimierung	17
	1. Slaterdeterminanten als Wellenfunktionen und die Minimierung ihres Energieerwartungswerts	17
	Slaterdeterminanten	17
	$\langle H\Psi \mid \Psi \rangle$ *für eine Closed-Shell-Konfiguration*	19
	Die Hartree - Fock - Gleichungen	22
	Die Roothaan - Gleichungen	24
	2. Berechnung und Minimierung von $\|\|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|\|^2$ für Slaterdeterminanten	27
	$\langle H\Psi \mid H\Psi \rangle$ *für Slaterdeterminanten*	27
	Minimierung von $\|\|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|\|^2$	43
	Vergleich der Fehlerminimierungsprozedur mit dem Hartree - Fock - Verfahren	57
IV	Betrachtung der inneren Produkte, die bei der Fehlerminimierung entstehen	58
	1. Produkte $\langle H\phi_1 \mid \phi_2 \rangle$ und $\langle H\phi_1 \mid H\phi_2 \rangle$	59
	2. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1\phi_2 \mid \phi_3\phi_4 \rangle$ und $\langle \frac{H_1}{r_{12}} \phi_1\phi_2 \mid \phi_3\phi_4 \rangle$	61
	3. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1\phi_2\phi_3 \mid \frac{1}{r_{23}} \phi_4\phi_5\phi_6 \rangle$	64
	4. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1\phi_2 \mid \frac{1}{r_{12}} \phi_3\phi_4 \rangle$	68
V	Rechenbeispiele	73
VI	Zusammenfassung	78
	Anhang: Lösung der Integrale für $\langle H\Psi \mid H\Psi \rangle$	80
	1. Integrale über die Radialfunktionen	80
	2. Integrale über die Winkelfunktionen	94
	Literaturverzeichnis	99

I Einleitung

Für Systeme von mehr als zwei wechselwirkenden Teilchen ist die Schrödingergleichung i.a. nicht mehr exakt lösbar. So kann man die Energieeigenwerte und die zugehörigen Wellenfunktionen solcher Systeme nur noch durch mehr oder weniger genaue Näherungen wiederzugeben suchen. Aus den Eigenschaften der Schrödingeroperatoren ergibt sich, daß der aus einer solchen Näherungsfunktion Ψ (mit $||\Psi|| = 1$) erhaltene Energieerwartungswert $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ immer eine obere Schranke für den entsprechenden Eigenwert des Schrödingeroperators darstellt. Man wird also eine Funktion Ψ suchen, für die $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ (bei $||\Psi|| = 1$) einen möglichst niedrigen Wert annimmt - ohne aber daraus schon ablesen zu können, wie weit der wahre Eigenwert noch darunter liegt.

Untere Schranken für Eigenwerte von Schrödingeroperatoren lassen sich zum einen durch Zwischenoperatorverfahren gewinnen [1-5]. Hierbei wird der Schrödingeroperator H in den separierbaren Operator H_0 und den nichtseparierbaren Anteil B zerlegt (sofern keine Kernbewegungen zu berücksichtigen sind, besteht B aus den Elektron-Elektron-Abstoßungsoperatoren) und der positive Operator B durch separierbare Operatoren B_1, B_2,... angenähert, so daß die n-ten Eigenwerte von H_0, H_0+B_1, H_0+B_2, ... eine monoton wachsende Folge unterer Schranken für den n-ten Eigenwert von $H_0+B=H$ bilden. Bei den von Bazley und Fox [2] konstruierten Zwischenoperatoren unterschieden sich stets nur die ersten n Eigenwerte von H_0+B_n von denen von H_0; das Verfahren eignete sich damit nur für Zweielektronensysteme, und es ermöglichte nicht, die Existenz diskreter Eigenwerte zu widerlegen. Eine Variante, die auch die untere Schranke für den Kontinuumsbeginn verbessert, wurde von Fox [3] vorgestellt und von Fox und Sigillito [4] am Modell des Radiallithium - Atoms getestet. Ein ähnliches Verfahren wurde von Hill [5] benutzt, um zu zeigen, daß das H^- - Ion nur einen gebundenen Zustand hat.

Eine andere Möglichkeit, untere Schranken für einen gesuchten Eigenwert zu gewinnen, bietet das Varianzminimierungsverfahren [6,7]. Wie sich aus der Spektralzerlegung des Operators H ergibt, stellt für jede reelle Zahl λ^* der Ausdruck

$$F = \|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|$$

mit jeder normierten Funktion Ψ aus dem Definitionsbereich D_H des Operators eine Abschätzung für den Abstand von λ^* zum nächstgelegenen Spektralpunkt dar. Analog zum Ritzverfahren sucht man aus einem vorgegebenen Funktionenraum die Funktion Ψ, für die F ein Minimum annimmt. Man erhält so - anders als beim Zwischenoperatorverfahren - keine absolute untere Schranke für den gesuchten Eigenwert, sondern ein Intervall $[\lambda^*-F, \lambda^*+F]$, in dem mindestens ein Eigenwert liegt. Sofern sicher ist, daß in diesem Intervall kein anderer als der gesuchte Eigenwert liegt, ist λ^*-F eine untere Schranke für diesen Eigenwert.

Bei kleinen Systemen wird man den Schrödingeroperator in ein geeignetes System innerer Koordinaten übertragen und dann die Wellenfunktion als Funktion aller Koordinaten ansetzen, die für den betreffenden Zustand in Frage kommen.

Bei größeren Atomen und Molekülen setzt man die Wellenfunktion gewöhnlich - zumindest im ersten Schritt - als Produkt von Funktionen an, die man den einzelnen Elektronen zuordnet (wobei dann aus dieser Produktfunktion die Slaterdeterminante gebildet wird, um sie der Symmetrieforderung des Pauliprinzips anzupassen). Neben seiner Anschaulichkeit bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß sich verschiedene Atome oder Moleküle nach ähnlichem Schema behandeln lassen, ohne daß jedesmal von neuem komplizierte Koordinatentransformationen nötig werden. Dafür nimmt man in Kauf, daß die Suche nach einer Näherungsfunktion von vornherein auf einen Teilraum des Definitionsbereichs von H beschränkt bleibt, der die wahre (nichtseparierbare) Wellenfunktion gar nicht enthält. Dadurch können auch die Eigenwerte des Schrödinger-

operators in diesem Teilraum nicht beliebig genau, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze (dem Hartree-Fock-Limit) angenähert werden. Den Unterschied zwischen dem Hartree-Fock-Limit und dem wahren Eigenwert (bzw. dem experimentell gefundenen, um relativistische Effekte bereinigten Energiewert) bezeichnet man als Korrelationsenergie.

Die Korrelationsenergien liegen gewöhnlich in der Größenordnung von einem Prozent der Gesamtenergie des betrachteten Systems. Hartree-Fock-Funktionen sind also ausreichend, um etwa 99% der Gesamtenergie wiederzugeben. Andererseits sind die für den Chemiker interessanten Energieunterschiede - etwa zwischen Edukt und Produkt einer Reaktion - oft viel kleiner als diese Korrelationsenergien (eine Korrelationsenergie von einem Hartree, wie sie etwa für Atome / Ionen der ersten Übergangsreihe geschätzt wird[8], entspricht ca. $2{,}5 \cdot 10^6$ J/Mol oder ca. $2 \cdot 10^5$ cm^{-1}). Schon geringe Unterschiede in der Approximationsgüte, die für die zu vergleichenden Systeme erreicht wird, können so zu großen Fehlern bei der Berechnung solcher Energiedifferenzen führen; z.B. wird die Bindungsenergie des F_2 - Moleküls in der Hartree-Fock-Näherung nicht einmal dem Vorzeichen nach richtig berechnet [9].

Es gibt Versuche, Korrelationsenergien auf halbempirischem Weg als Funktional der Hartree-Fock-Funktion zu schätzen [8,10]; aus solchen Berechnungen ergeben sich natürlich keine oberen oder unteren Schranken für den gesuchten Eigenwert, sondern Schätzungen, wie weit unter dem Hartree-Fock-Wert der Eigenwert voraussichtlich liegen wird.

Um mit der oberen Schranke für den Eigenwert unter das Hartree-Fock-Limit zu kommen, ohne das anschauliche Orbitalmodell ganz aufzugeben, verwendet man Linearkombinationen der Slaterdeterminanten verschiedener Elektronenkonfigurationen ("Configuration Interaction"). Näherungen zum CI-Ansatz gehen etwa dahin, die im Ansatz berücksichtigten Konfigurationen so einzuschränken, daß eine aus Paarorbitalen zusammengesetzte Wellenfunktion entsteht [9].

Als ein Weg, um untere Schranken für die Eigenwerte der Schrödingeroperatoren von Mehrteilchensystemen zu erhalten, bietet sich an, das Verfahren der Varianzminimierung auf entsprechend angesetzte Wellenfunktionen zu übertragen. Ein Schritt dahin besteht darin, $||H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi||^2$ für Slaterdeterminanten zu berechnen und zu minimieren.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie sich in dem einfachen Fall eines Atoms mit closed-shell - Konfiguration das Fehlerquadrat $||H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi||^2$, analog zum Hartree-Fock-Verfahren für den Energiewert $\langle H\Psi | \Psi \rangle$, durch die beteiligten Orbitale ausdrücken und bzgl. eines gegebenen Satzes von Basisfunktionen minimieren läßt. Es ist nicht zu erwarten, daß sich mit einzelnen Slaterdeterminanten, wie sie hier verwendet werden, schon aussagekräftige untere Schranken gewinnen ließen. Die Ergebnisse können jedoch als Grundlage dienen, um später - etwa über CI - analoge Verfahren - brauchbare untere Schranken zu erhalten.

II Die Varianzminimierung

Eine Abschätzungsformel für den Unterschied eines Näherungswertes λ^* zum nächstgelegenen Spektralpunkt λ ergibt sich aus der Spektralzerlegung des Schrödingeroperators H.

Als selbstadjungierter linearer Operator in einem Hilbertraum $\mathcal{H}$ hat H ein ausschließlich reelles Spektrum; die zugehörigen Eigenfunktionen und Eigenpakete bilden eine vollständige Basis des Raumes, in dem H definiert ist.

Wenn der Raum $\mathcal{H}$ endlich-dimensional ist, bedeutet die Existenz eines vollständigen Satzes Eigenfunktionen, daß sich jeder Vektor $\vec{x}$ aus diesem Raum als Linearkombination der Eigenvektoren ausdrücken läßt:

$$\vec{x} = \sum_i E_{\lambda_i} \vec{x} ,$$

wobei die E_{λ_i} Projektionsoperatoren sind, die von dem Vektor $\vec{x}$ nur die Komponenten in Richtung der Eigenvektoren zum Eigenwert λ_i übrig lassen.

Dann läßt sich auch ein solcher Operator A als Summe dieser Projektionsoperatoren schreiben:

$$A\vec{x} = \sum_i A \cdot E_{\lambda_i} \vec{x}$$

$$= \sum_i \lambda_i \cdot E_{\lambda_i} \vec{x} .$$

Ähnliches gilt für den Schrödingeroperator H im unendlich-dimensionalen Pauliraum $\mathcal{L}^2_S$. Da das Spektrum von H aber nicht mehr nur aus einem Punktspektrum mit einem abzählbaren Satz Eigenfunktionen besteht, muß die Spektralzerlegung hier anders angegangen werden.

Zu einem Wert λ aus dem kontinuierlichen Spektrum eines selbstadjungierten Operators A (soweit dieser Wert nicht zugleich zum Punktspektrum gehört) gibt es keine nichttriviale Funktion $y(\vec{x}) \in \mathcal{H}$, die die Eigenwertgleichung

$$A y = \lambda \cdot y$$

erfüllt. Funktionen $y(\vec{x})$, die für ein solches λ die Eigenwertgleichung erfüllen, sind entweder in den gegebenen Grenzen nicht quadratisch integrierbar (gehören also nicht zum Hilbertraum H), oder sie sind "fast überall" Null (z.B. nur punktweise von Null verschieden) und damit im Sinne der Norm nicht von der Nullfunktion zu unterscheiden. (Beispiele s. Neumann [11], S. 66 ff.; Hellwig [12], S. 215)

Es ist aber möglich, eine Schar solcher Lösungsfunktionen $y(\vec{x}; \lambda)$ in einem Intervall des Parameters λ so zusammenzufassen - etwa durch eine Integration von einem festen λ_0 über $d\lambda$ - daß sich für $\lambda \neq \lambda_0$ nichttriviale Funktionen aus dem Hilbertraum ergeben. (Für $\lambda = \lambda_0$ erhält man die Nullfunktion.) Diese Funktionen $Y(\vec{x}; \lambda)$ erfüllen natürlich nicht die Eigenwertgleichung; erfüllen sie jedoch die Gleichung

$$A Y(\vec{x}; \lambda) = \int_{\mu=\lambda_0}^{\lambda} \mu \cdot dY(\vec{x}; \mu)$$

und sind sie außerdem stetig in λ, d.h.

$$\lim_{\mu \to \lambda} \| Y(\vec{x}; \mu) - Y(\vec{x}; \lambda) \| = 0 \quad \text{für alle } \lambda ,$$

so bezeichnet man sie als "Eigenpakete" des Operators A. [12]

Für alle Werte von λ außerhalb des Spektrums (und damit, wegen der Stetigkeit der Eigenpakete, auch an den diskreten Eigenwerten außerhalb des Kontinuums) ist in einer ε-Umgebung von λ

$$Y(\vec{x}; \lambda+\varepsilon) - Y(\vec{x}; \lambda-\varepsilon) \equiv 0 .$$

Für alle λ aus dem kontinuierlichen Spektrum ist dagegen in einer ε-Umgebung von λ für mindestens ein Eigenpaket Y

$$Y(\vec{x}; \lambda+\varepsilon) - Y(\vec{x}; \lambda-\varepsilon) \not\equiv 0 ,$$

mit anderen Worten: im Bereich des kontinuierlichen Spektrums verändern sich die Eigenpakete - zumindest in ihrer Gesamtheit - kontinuierlich in Abhängigkeit von λ.

Dabei läßt sich zeigen, daß für disjunkte Intervalle $[\lambda_1, \lambda_2]$ und $[\lambda_3, \lambda_4]$

$$Y(\vec{x}; \lambda_1) - Y(\vec{x}; \lambda_2) \quad \text{und} \quad Y(\vec{x}; \lambda_3) - Y(\vec{x}; \lambda_4)$$

orthogonal sind; ferner sind die Eigenpaketdifferenzen $Y(\vec{x}; \lambda_1) - Y(\vec{x}; \lambda_2)$ für jedes Intervall $[\lambda_1, \lambda_2]$ des kontinuierlichen Spektrums orthogonal zu den Eigenfunktionen. Die Eigenpakete spannen somit einen nichtabzählbar-dimensionalen Funktionenraum auf, der zu dem von den Eigenfunktionen aufgespannten, abzählbar-dimensionalen Raum orthogonal ist. Erst Eigenfunktionen und Eigenpakete zusammen bilden eine vollständige Basis des Hilbertraumes.

Bei der Spektralzerlegung des Operators H müssen deshalb die Eigenpakete mitberücksichtigt werden. Eine Entwicklung einer beliebigen Funktion des $\mathcal{L}^2_S$ als Reihe von Eigenfunktionen von H ist deshalb nicht mehr möglich; und auch H kann nicht mehr als Summe von Projektionsoperatoren in die von den Eigenfunktionen aufgespannten Teilräume dargestellt werden.

Statt dessen betrachtet man hier Projektionsoperatoren E_λ, die die Funktionen des $\mathcal{L}^2_S$ in den Teilraum projizieren, der von den Eigenfunktionen und Eigenpaketen zu allen $\mu \in \sigma(H)$ mit $-\infty \leq \mu \leq \lambda$ aufgespannt wird. Mit diesen E_λ lassen sich für alle Funktionen Ψ des $\mathcal{L}^2_S$ $||\Psi||^2$ und $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ schreiben als

$$||\Psi||^2 = \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} d \langle E_\lambda \Psi | \Psi \rangle$$

$$= \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle \quad ;$$

$$\langle H\Psi | \Psi \rangle = \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} d \langle H E_\lambda \Psi | \Psi \rangle$$

$$= \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} \lambda \cdot d \langle E_\lambda \Psi | \Psi \rangle \quad .$$

Die Wirkung der E_λ und ihre Abhängigkeit von λ kann man sich etwa so vorstellen:

Wenn λ einen diskreten Eigenwert durchläuft, ändert sich E_λ sprunghaft, nämlich um den Projektionsoperator, der den $\mathcal{L}^2_S$ in den Eigenraum zu diesem Eigenwert projiziert.

Wenn λ Werte durchläuft, die nicht zum Spektrum gehören, bleibt E_λ konstant - hier ist $d \langle E_\lambda \Psi | \Psi \rangle = d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle = 0$.

Im Bereich des kontinuierlichen Spektrums schließlich wächst der Raum, in den E_λ projiziert, mit jeder Zunahme von λ um einen nichtabzählbar-dimensionalen Teilraum; in diesem Bereich ändert sich also E_λ kontinuierlich.

Mit Hilfe dieser Darstellungsmöglichkeit für $||\Psi||^2$ und $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ läßt sich eine Abschätzung für den Abstand einer beliebigen reellen Zahl λ^* zum nächstgelegenen Spektralpunkt,

$$r = \inf_{\lambda \in \sigma(H)} |\lambda^* - \lambda| \quad , \text{ herleiten}^{6} :$$

$$r^2 ||\Psi||^2 = \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} r^2 \cdot d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

$$= \int_{\lambda \in \sigma(H)} r^2 \cdot d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

(da für λ-Werte, die nicht zum Spektrum $\sigma(H)$ gehören, E_λ konstant und $d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$ folglich Null ist)

$$\leq \int_{\lambda \in \sigma(H)} |\lambda - \lambda^*|^2 \cdot d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

$$= \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} |\lambda - \lambda^*|^2 \cdot d \langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

$$= \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} \lambda^2 \cdot d\langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle - 2\lambda^* \cdot \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} \lambda \cdot d\langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

$$+ \lambda^{*2} \cdot \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} d\langle E_\lambda \Psi | E_\lambda \Psi \rangle$$

$$= \langle H\Psi | H\Psi \rangle - 2\lambda^* \langle H\Psi | \Psi \rangle + \lambda^{*2} \|\Psi\|^2 .$$

Wenn Ψ normiert ist, ergibt sich damit die Abschätzung für das Quadrat des Abstands von λ^* zum nächstgelegenen Eigenwert zu

$$F^2(\Psi, \lambda^*) = \langle H\Psi | H\Psi \rangle - 2\lambda^* \langle H\Psi | \Psi \rangle + \lambda^{*2} . \quad (\|\Psi\|^2 = 1)$$

Wenn man diesen Ausdruck umformt zu

$$F^2(\Psi, \lambda^*) = \langle H\Psi | H\Psi \rangle - \langle H\Psi | \Psi \rangle^2 + (\lambda^* - \langle H\Psi | \Psi \rangle)^2$$

$$= \|H\Psi\|^2 - \langle H\Psi | \Psi \rangle^2 + (\lambda^* - \langle H\Psi | \Psi \rangle)^2 ,$$

wird deutlich, daß bei gegebener Funktion Ψ das Fehlerquadrat sein Minimum für

$$\lambda^* = \langle H\Psi | \Psi \rangle$$

annimmt mit

$$F^2(\Psi, \langle H\Psi | \Psi \rangle) = \langle H\Psi | H\Psi \rangle - \langle H\Psi | \Psi \rangle^2 ;$$

das ist die Fehlerabschätzung, die die normierte Funktion Ψ für den Abstand ihres eigenen Energieerwartungswerts, $\langle H\Psi | \Psi \rangle$, zum nächsgelegenen Eigenwert liefert.

Für gegebenes Ψ gilt:

$$\langle H\Psi|\Psi\rangle^2 - 2\lambda^*\langle H\Psi|\Psi\rangle + \lambda^{*2} \geq 0$$

$$- 2\lambda^*\langle H\Psi|\Psi\rangle + \lambda^{*2} \geq - \langle H\Psi|\Psi\rangle^2$$

$$\langle H\Psi|H\Psi\rangle - 2\lambda^*\langle H\Psi|\Psi\rangle + \lambda^{*2} \geq \langle H\Psi|H\Psi\rangle - \langle H\Psi|\Psi\rangle^2 \qquad (*)$$

- wobei die Gleichheit genau dann gilt, wenn $\lambda^* = \langle H\Psi|\Psi\rangle$ ist. Eine Funktion liefert also zu jedem anderen λ^* ein größeres Fehlerquadrat als zu ihrem eigenen Erwartungswert - selbst wenn in Wirklichkeit λ^* näher an einem Eigenwert von H liegt.

Trotzdem wird, wie von K l e i n d i e n s t [6] dargelegt, die Fehlerabschätzungsformel nur unvollständig genutzt, wenn man sie nur auf eine vorgegebene Funktion und ihren Energieerwartungswert bezieht.

Da die Formel für alle $\Psi \in \mathcal{L}^2_S$ und alle $\lambda^* \in \mathbb{R}$ gilt, kann man zu einem vorgegebenen λ_0^* (z.B. einem Ritzwert) die Funktion Ψ_1 suchen, für die $\|H\Psi_1 - \lambda_0^*\Psi_1\|^2$ ein Minimum annimmt. Falls etwa für λ_0^* ein Ritzwert eingesetzt wurde, wird die so erhaltene Funktion Ψ_1 i.a. <u>nicht</u> die Ritzfunktion sein.

Diese Funktion wird infolgedessen einen etwas schlechteren Energieerwartungswert liefern als die Ritzfunktion. Andererseits ist die Fehlerspanne, die die Funktion Ψ_1 zu ihrem eigenen Energieerwartungswert liefert, nach Ungleichung (*) kleiner als die zu dem vorgegebenen λ_0^*. Man kann nun den Erwartungswert von Ψ_1 als neues λ_1^* verwenden und die Funktion Ψ_2 suchen, für die $\|H\Psi_2 - \lambda_1^*\Psi_2\|^2$ ein Minimum annimmt; und diese Iteration kann man so lange wiederholen, bis sich λ^*, Ψ und F^2 - im Rahmen der Rechengenauigkeit - nicht mehr verändern.

Sofern die Näherungsfunktionen überhaupt so genau sind, daß $\lambda^* + \sqrt{F^2}$ mit Sicherheit noch kleiner ist als der nächsthöhere Eigenwert, stellt $\lambda^* - \sqrt{F^2}$ eine untere Schranke für den gesuchten Eigenwert dar. Bei der Iteration verbessert sich diese untere Schranke gleich auf doppelte Weise:

- das Fehlerintervall $[\lambda^*-\sqrt{F^2},\ \lambda^*+\sqrt{F^2}]$ wird kleiner und
- wandert gleichzeitig als ganzes nach oben.

Da der Ritzwert als obere Schranke für den Eigenwert feststeht, läßt sich so das Intervall, in dem der Eigenwert liegen kann, erheblich einengen.

Bei der Suche nach oberen Schranken für Eigenwerte von Schrödingeroperatoren ist es gebräuchlich, einen endlichdimensionalen Funktionenraum vorzugeben und in diesem Raum Funktionen zu suchen, für die der Energieerwartungswert ein Minimum annimmt. Die gesuchte Funktion läßt sich in diesem Raum durch den Koeffizientenvektor $\vec{y}$ darstellen, und man erhält statt der ursprünglichen Eigenwertgleichung im $\mathcal{L}^2_S$ eine Eigenwertgleichung im N-dimensionalen Vektorraum

$$H \cdot \vec{y} = \lambda_R \cdot S \cdot \vec{y} \ ,$$

wobei sich die Matrixelemente von H und S aus den Basisfunktionen y_i berechnen zu

$$H_{ik} = \langle Hy_i | y_k \rangle \quad \text{und}$$

$$S_{ik} = \langle y_i | y_k \rangle \ .$$

Die Eigenwerte der Matrixgleichung stellen obere Schranken für die ersten N Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ der ursprünglichen Schrödingergleichung dar:

$$\lambda_{R1} \geq \lambda_1; \quad \lambda_{R2} \geq \lambda_2; \ \ldots; \ \lambda_{RN} \geq \lambda_N$$

(Poincarésche Ungleichungen) .

Das gleiche Vorgehen ist auch bei der Varianzminimierung möglich. Setzt man Ψ als Linearkombination der N Basisfunktionen y_i an, so wird das Fehlerquadrat

$$\frac{\|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|^2}{\|\Psi\|^2}$$

zu einer Funktion des Koeffizientenvektors $\vec{y}$; leitet man nach den einzelnen Koeffizienten ab und setzt die Ableitungen gleich Null, erhält man die Matrixgleichung

$$Q \cdot \vec{y} = F^2 \cdot S \cdot \vec{y}$$

mit $$Q_{ik} = \langle Hy_i | Hy_k \rangle - 2\lambda^* \langle Hy_i | y_k \rangle + \lambda^{*2} \cdot \langle y_i | y_k \rangle \quad .$$

Man erhält also wieder eine Eigenwertaufgabe im $\mathbb{R}_N$, deren kleinster Eigenwert F^2 das beste mit dem gegebenen Funktionensatz erreichbare Fehlerquadrat zu λ^* ist ("Lineare Fehlerminimierung" [6,7]).

Man könnte erwarten, daß eine solche Fehlerabschätzung leidlich genau den tatsächlichen Fehler, also den Abstand zwischen Näherungswert und wirklichem Eigenwert, angäbe, so daß man zu einer ungenauen Näherungsfunktion doch noch eine verläßliche Angabe über den Grad der Ungenauigkeit bekäme: zu einer Slaterdeterminante etwa - zumindest zu einer gut gewählten - eine genaue Abschätzung der Korrelationsenergie.

Wie leicht zu sehen ist, ist das nicht möglich. In der Ungleichung

$$\|\Psi\|^2 \cdot \left(\inf_{\lambda \in \sigma(H)} |\lambda - \lambda^*|\right)^2 \leq \int_{\lambda=-\infty}^{\infty} |\lambda - \lambda^*|^2 \cdot d\|E_\lambda \Psi\|^2$$

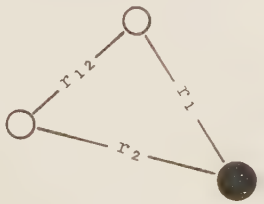
gilt die Gleichheit nur dann, wenn Ψ tatsächlich die Eigenfunktion von H zum λ^* nächstgelegenen Eigenwert ist - dann nämlich ist $d\|E_\lambda \Psi\|^2$ für alle anderen Werte von λ Null.

Sobald aber Ψ Anteile anderer Eigenfunktionen oder -pakete enthält, geraten in das Integral Anteile, für die $|\lambda - \lambda^*|^2$ größer ist als $(\inf |\lambda - \lambda^*|)^2$. (Ist, beispielsweise, Ψ gerade die Eigenfunktion zum übernächsten Eigenwert, dann gibt F^2 genau das Quadrat des Abstands von λ^* zu diesem übernächsten Eigenwert wieder.)

Die Güte der unteren Schranken hängt also ab von der Güte der zur Verfügung stehenden Basisfunktionen. Ist die Basis schlecht, wird nicht nur der tatsächliche Fehler des Ritzwerts groß, sondern zugleich wird auch die Fehlerabschätzung ungenau.

Im folgenden soll am Beispiel einiger Berechnungen für Dreiteilchensysteme gezeigt werden, wie die durch lineare Fehlerminimierung erhältlichen Fehlerspannen von der Güte der Basis - von ihrer Größe, aber auch von der Eignung der benutzten Funktionen für das untersuchte System - abhängen.

Betrachtet wurden Dreiteilchensysteme mit zwei gleichen Teilchen



aus Teilchen der Ladung +1 und -1 mit verschiedenen Massenverhältnissen, und zwar solche Zustände, deren Wellenfunktionen nur von den Teilchenabständen abhängen (entsprechend den S-Zuständen beim Zweielektronenatom).

In einem Koordinatensystem mit den Koordinaten

$$x = r_{12},$$
$$u = r_1 + r_2,$$
$$v = r_1 - r_2 \quad \text{(in Bohrschen Radien)}$$

lautet hierfür der Schrödingeroperator

$$H = \frac{1}{m_1} \cdot \left\{ \frac{2x^2 - 2u^2}{u^2 - v^2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \frac{2x^2 - 2v^2}{u^2 - v^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} - \frac{4u}{u^2 - v^2} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{4v}{u^2 - v^2} \frac{\partial}{\partial v} \right.$$

$$+ \frac{1}{m_2} \cdot \left\{ - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \frac{\partial^2}{\partial v^2} - \frac{2}{x} \frac{\partial}{\partial x} \right.$$

$$\left. - \frac{4u}{u^2 - v^2} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{4v}{u^2 - v^2} \frac{\partial}{\partial v} \right.$$

$$\left. - \frac{2u(x^2-v^2)}{x(u^2-v^2)} \frac{\partial^2}{\partial u \partial x} + \frac{2v(x^2-u^2)}{x(u^2-v^2)} \frac{\partial^2}{\partial v \partial x} \right.$$

$$+ \frac{z_2^2}{x} + \frac{4 z_1 z_2 \cdot u}{u^2 - v^2} \quad ; \quad \text{dabei sind}$$

m_1 die Masse des einzelnen Teilchens

m_2 die Masse des doppelt vorhandenen Teilchens (in Elektronenmassen)

und z_1, z_2 die Ladungen der beiden Teilchenarten (hier also +1 und -1).

Gesucht wurde jeweils der unterste Eigenwert im Raum der bzgl. Vertauschung der gleichen Teilchen symmetrischen Funktionen (entsprechend dem 1^1S - Zustand beim Zweielektronenatom). Die verwendeten Funktionen haben die Form

$$y_{p,a,b} = x^p \cdot u^a \cdot v^b \cdot e^{-s \cdot u}$$

mit p, a = 0, 1, 2, ...,
b = 0, 2, 4, ...

(mit b = 1, 3, ... erhält man antisymmetrische Ortsfunktionen, entsprechend dem Triplettsystem beim Zweielektronenatom.)

Die auftretenden Integrale entsprechen denen in [13]).

Der Exponentialfaktor s wurde jeweils für die Funktionen eines Satzes einheitlich gewählt; es wurde der Wert von s verwendet, der den besten Ritzwert ergab.

Tabelle 1 zeigt einige Ergebnisse, die für verschiedene Dreiteilchensysteme mit einer Basisgröße von 203 Funktionen erhalten wurden.

Für jedes System wurde der unterste Ritzwert λ_R berechnet, sodann das Fehlerquadrat F^2 der zugehörigen Ritzfunktion Ψ_R nach

$$F^2_R = \langle H\Psi_R | H\Psi_R \rangle - \langle H\Psi_R | \Psi_R \rangle^2 ,$$

ferner obere und untere Grenze des Fehlerintervalls $[\lambda_R - \sqrt{F^2_R},\ \lambda_R + \sqrt{F^2_R}]$.

Der Ritzwert λ_R wurde dann als Startwert für λ^* in die Fehlerminimierungsprozedur eingesetzt. Die anschließende Iteration konvergierte durchweg recht schnell, so daß sich λ^* und $F^2(\Psi,\lambda^*)$ nach 2 - 3 Iterationsschritten nicht mehr merklich veränderten. In der Tabelle sind die Werte von λ^*, $F^2(\Psi,\lambda^*)$ und die Grenzen des entsprechenden Fehlerintervalls nach dem 3. Fehlerminimierungsschritt angegeben.

Überträgt man, um die Fehlerspannen besser vergleichen zu können, die Werte der verschiedenen Systeme jeweils in einen Maßstab, bei dem der Beginn des Kontinuums gleich -0,5 gesetzt wird (Tabelle 2), so zeigt sich noch deutlicher als in Tab. 1, daß der verwendete Funktionentyp, der für H^-, Positroniumion und Myonmoleküle relativ gute Werte liefert, bei Systemen versagt, in denen die beiden gleichgeladenen Teilchen sehr viel schwerer sind als das dritte; bei solchen Systemen ergeben sich nicht nur schlechte obere Schranken (im Vergleich dazu erhielt B i s h o p [14] mit jeweils 176 K o l o s - Funktionen für H_2^+ -0,59713898 und für D_2^+ -0,59878865 Hartree), sondern zugleich auch sehr große Fehlerspannen.

Ein Beispiel für die Abhängigkeit des Fehlerquadrats von der Basisgröße zeigt Tabelle 3.

Wie an den Beispielen zu sehen ist, sind die Fehlerquadrate und die daraus erhaltenen unteren Schranken viel empfindlicher gegen eine Verschlechterung der Näherungsfunktion Ψ als die Energiewerte $\langle H\Psi|\Psi\rangle$.

Ist die Basis gut, unterscheidet sich der Wert, gegen den λ^* konvergiert, nur wenig vom Ritzwert; trotzdem wird auch hier die Fehlerspanne durch die Fehlerminimierung noch erheblich verbessert.

Einige weitere Eigenschaften der Fehlerminimierung seien nur kurz erwähnt:

Läßt man den Startwert für λ^* gegen $-\infty$ gehen, nähert sich der in diesem Iterationsschritt erhaltene Wert von $\lambda^* + \sqrt{F^2}$ dem Ritzwert [6,7].

Wenn das Fehlerquadrat genügend klein ist und eine untere Schranke für den nächsthöheren Eigenwert bekannt ist, läßt sich die untere Schranke mit Hilfe der Templeschen Formel weiter verbessern; dasselbe erreicht man durch Wahl eines Startwerts für λ^*, der so zwischen dem gesuchten und dem nächsthöheren Eigenwert liegt, daß $\lambda^* + \sqrt{F^2}$ mit Sicherheit noch kleiner ist als der nächsthöhere Eigenwert [7].

Ist die verwendete Basis zur Annäherung der gesuchten Eigenfunktion sehr schlecht geeignet, kann es geschehen, daß λ^* bei der Iteration ins Kontinuum wandert oder gegen das λ^* zu einem anderen Eigenwert konvergiert.

Tabelle 1 :

Dreiteilchensysteme mit verschiedenen Massenverhältnissen
Basisgröße 203 Funktionen

	D_2^+	H_2^+	$tt\mu$	$dd\mu$	$pp\mu$	$e^+(e^-)_2$	$^{\infty}H^-$
m_1	1	1	206,86	206,86	206,86	1	∞
m_2	3671,42	1836,12	5496,79	3671,42	1836,12	1	1
$m_1/(m_1+m_2)$	0,000272	0,000544	0,03627	0,05334	0,10125	0,5	1
s	1,846	1,841	304,7	281,6	231,9	0,3813	0,76
Kontinuum	-0,49986385	-0,49972784	-99,678800	-97,913242	-92,957294	-0,25	-0,5
λ_R	-0,594665	-0,593959	-113,019476	-109,863918	-102,262688	-0,26200504	-0,52775094
$F^2{}_R$	$5,858\cdot10^{-3}$	$5,377\cdot10^{-3}$	0,359112	$9,611\cdot10^{-2}$	$1,002\cdot10^{-2}$	$3,678\cdot10^{-7}$	$2,661\cdot10^{-6}$
$\lambda_R+\sqrt{F^2{}_R}$	-0,5181	-0,5206	-112,42021	-109,55390	-102,16260	-0,26139861	-0,52611985
$\lambda_R-\sqrt{F^2{}_R}$	-0,6712	-0,6673	-113,61874	-110,17393	-102,36278	-0,26261147	-0,52938203
λ^*	-0,590153	-0,589665	-113,019211	-109,863879	-102,262685	-0,26200496	-0,52775071
F^{2*}	$2,665\cdot10^{-4}$	$2,567\cdot10^{-4}$	0,137432	$3,570\cdot10^{-2}$	$2,907\cdot10^{-3}$	$1,678\cdot10^{-7}$	$1,154\cdot10^{-6}$
$\lambda^*+\sqrt{F^{2*}}$	-0,5738	-0,5736	-112,64849	-109,67495	-102,20877	-0,26159534	-0,52667686
$\lambda^*-\sqrt{F^{2*}}$	-0,6065	-0,6057	-113,38993	-110,05281	-102,31660	-0,26241458	-0,52882456

Tabelle 2 :

Dreiteilchensysteme,

umgerechnet auf Dissoziationsgrenze = -0,5

	D_2^+	H_2^+	$tt\mu$	$dd\mu$	$pp\mu$	$e^+(e^-)_2$	$^\infty H^-$
λ_R	-0,594827	-0,594282	-0,56691832	-0,56102685	-0,55005198	-0,52401008	-0,52775094
$F^2{}_R$	$5,862 \cdot 10^{-3}$	$5,384 \cdot 10^{-3}$	$9,036 \cdot 10^{-6}$	$2,507 \cdot 10^{-6}$	$2,898 \cdot 10^{-7}$	$1,471 \cdot 10^{-6}$	$2,661 \cdot 10^{-6}$
$\lambda_R + \sqrt{F^2}_R$	-0,5182	-0,5209	-0,56391237	-0,55944376	-0,54951365	-0,52279723	-0,52611985
$\lambda_R - \sqrt{F^2}_R$	-0,6714	-0,6677	-0,56992427	-0,56260996	-0,55059032	-0,52522294	-0,52938203
λ^*	-0,590313	-0,589985	-0,56691699	-0,56102666	-0,55005197	-0,52400992	-0,52775071
F^{2*}	$2,667 \cdot 10^{-4}$	$2,570 \cdot 10^{-4}$	$3,458 \cdot 10^{-6}$	$9,308 \cdot 10^{-7}$	$8,410 \cdot 10^{-8}$	$6,712 \cdot 10^{-7}$	$1,154 \cdot 10^{-6}$
$\lambda^* + \sqrt{F^{2*}}$	-0,5738	-0,5739	-0,56505742	-0,56006190	-0,54976197	-0,52319068	-0,52667686
$\lambda^* - \sqrt{F^{2*}}$	-0,6067	-0,6061	-0,56877656	-0,56199142	-0,55034197	-0,52482916	-0,52882456

Tabelle 3 :

H_2^+ ($m_2 = 1836{,}12$)
bei verschiedenen Basisgrößen

Basisgröße	50	95	203
s	1,21	1,57	1,841
λ_R	-0,58579	-0,590718	-0,593959
$F^2{}_R$	$1{,}434 \cdot 10^{-2}$	$8{,}225 \cdot 10^{-3}$	$5{,}377 \cdot 10^{-3}$
$\lambda_R + \sqrt{F^2{}_R}$	-0,466	-0,500	-0,5206
$\lambda_R - \sqrt{F^2{}_R}$	-0,705	-0,681	-0,6673
λ^*	-0,57385	-0,583847	-0,589664
F^{2*}	$1{,}082 \cdot 10^{-3}$	$6{,}136 \cdot 10^{-4}$	$2{,}567 \cdot 10^{-4}$
$\lambda^* + \sqrt{F^{2*}}$	-0,540	-0,5590	-0,5736
$\lambda^* - \sqrt{F^{2*}}$	-0,607	-0,6086	-0,6057

III Das Hartree - Fock - Roothaan - Verfahren und sein Analogon zur Fehlerminimierung

1. Slaterdeterminanten als Wellenfunktionen und die Minimierung ihres Energieerwartungswerts [15,16]

Slaterdeterminanten

Grundgedanke des Hartree - Fock - Verfahrens ist es, eine Näherungsfunktion für die gesuchte Wellenfunktion aus einem Produkt von Funktionen der Orts- und Spinkoordinaten der einzelnen Elektronen

$$\psi_1\sigma_1(1)\cdot\psi_2\sigma_2(2)\cdot \ldots \cdot\psi_n\sigma_n(n) \qquad \text{("Hartree - Produkt")}$$

zu konstruieren, wobei die Ortsfunktionen ψ_i und die Spinfunktionen σ_i jeweils untereinander orthogonal sind. Die Funktion der Ortskoordinaten, ψ_i, bezeichnet man dabei als Orbital, das Produkt $\psi_i\sigma_i$ als Spinorbital.

Bei einem closed-shell-Zustand wird je zwei Elektronen die gleiche Ortsfunktion zugeordnet; sie erhalten dafür verschiedene Spinfunktionen. Die Elektronenkonfiguration eines solchen Zustands mit 2n Elektronen ist dann

$$\psi_1\alpha(1)\cdot\psi_1\beta(2)\cdot\psi_2\alpha(3)\cdot \ldots \cdot\psi_n\alpha(2n-1)\cdot\psi_n\beta(2n).$$

Ein solches Hartree - Produkt erfüllt noch nicht die Symmetrieforderung des Pauliprinzips, wonach die Wellenfunktion bei jeder Vertauschung zweier Elektronen in ihr Negatives übergehen muß.

Eine Wellenfunktion mit der geforderten Symmetrie läßt sich aber aus dem Hartree-Produkt erzeugen. Man bildet dabei eine Summe aller Elektronenkonfigurationen, die durch Permutation der Elektronen aus der gegebenen Konfiguration hervorgehen, wobei man Konfigurationen, die durch eine ungerade Zahl von Vertauschungen erreicht werden, negativ, die anderen positiv zählt.

Das Ergebnis entspricht einer Determinante aus den einzelnen Spinorbitalen ("Slaterdeterminante"):

$$\sum_{\mu} p_\mu \cdot P_\mu\{\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2) \ldots \psi_n\beta(2n)\}$$

(p_μ = -1 für "ungerade" Permutation P_μ,
+1 für "gerade" P_μ)

$$= \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\alpha(2) & \ldots & \psi_1\alpha(2n) \\ \psi_1\beta(1) & \psi_1\beta(2) & \ldots & \psi_1\beta(2n) \\ \psi_2\alpha(1) & \psi_2\alpha(2) & \ldots & \psi_2\alpha(2n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n\beta(1) & \psi_n\beta(2) & \ldots & \psi_n\beta(2n) \end{vmatrix} .$$

Diese Zusammensetzung der Wellenfunktion aus Permutationen der erzeugenden Elektronenkonfiguration muß auch bei der Berechnung des Normquadrats und von $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ und $\|H\Psi\|^2$ zugrundegelegt werden. Alle diese Ausdrücke ergeben deshalb zunächst Doppelsummen über die möglichen Permutationen der Elektronenkonfiguration, wobei aber ein großer Teil der Summanden infolge der Orthonormalität der Spinorbitale Null wird.

Im Fall des Normquadrats einer Slaterdeterminante

$$\langle \sum_{\mu} p_\mu \cdot P_\mu\{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} \mid \sum_{\nu} p_\nu \cdot P_\nu\{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} \rangle$$

werden alle Summanden Null, die verschiedene Permutationen ($P_\mu \neq P_\nu$) enthalten; die übrigen werden 1. Das Normquadrat ist also gleich der Zahl der möglichen Permutationen P_μ, im Fall der geschlossenen Schale also $(2n)!$.

Um eine normierte Funktion zu erhalten, muß man die Slaterdeterminante also mit einem Faktor $1/\sqrt{(2n)!}$ versehen.

$\langle H\Psi|\Psi\rangle$ *für eine closed-shell-Konfiguration eines Atoms*

Um für eine normierte Slaterdeterminante Ψ den Erwartungswert $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ zu berechnen, zerlegt man H in einen Anteil H_1 aus kinetischer Energie der Elektronen und Kern-Elektron-Anziehung und einen Anteil H_2, der die gegenseitige Abstoßung der Elektronen beschreibt:

$$H = H_1 + H_2;$$

dabei setzt sich H_1 aus Einelektronenoperatoren h_p zusammen:

$$H_1 = \sum_{p=1}^{2n} h_p \quad \text{mit} \quad h_p = -\frac{1}{2}\nabla_p^2 - \frac{Z}{r_p}$$

(in atomaren Einheiten;
Z: Kernladung;
r_p: Abstand des p-ten Elektrons vom Kern;
$\nabla_p^2 = \partial^2/\partial x_p^2 + \partial^2/\partial y_p^2 + \partial^2/\partial z_p^2$,
x_p, y_p, z_p: kartesische Koordinaten des p-ten Elektrons, bezogen auf den unbeweglich gedachten Atomkern als Ursprung).

H_2 besteht aus Abstoßungsoperatoren r_{pq}^{-1}, wobei r_{pq} der Abstand des p-ten vom q-ten Elektron ist:

$$H_2 = \sum_{p<q}\sum r_{pq}^{-1} .$$

Damit läßt sich auch $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ aus $\langle H_1\Psi|\Psi\rangle$ und $\langle H_2\Psi|\Psi\rangle$ zusammensetzen mit

$$\langle H_1\Psi|\Psi\rangle = \sum_{p=1}^{2n} \langle h_p\Psi|\Psi\rangle \quad \text{und}$$

$$\langle H_2\Psi|\Psi\rangle = \sum_{p<q}\sum \langle \frac{1}{r_{pq}}\Psi|\Psi\rangle .$$

Da die Elektronen nicht unterscheidbar sind, müssen alle $2n$ Produkte $\langle h_p\Psi|\Psi\rangle$ das gleiche ergeben:

$$\langle H_1\Psi|\Psi\rangle = 2n \cdot \langle h_1\Psi|\Psi\rangle .$$

Ebenso lassen sich die $n\cdot(2n-1)$ Produkte $\langle \frac{1}{r_{pq}} \Psi | \Psi \rangle$ zusammenfassen:

$$\langle H_2 \Psi | \Psi \rangle = n\cdot(2n-1) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}} \Psi | \Psi \rangle \ .$$

Setzt man nun für Ψ die normierte Slaterdeterminante ein, zerfallen $\langle H_1 \Psi | \Psi \rangle$ und $\langle H_2 \Psi | \Psi \rangle$ wieder in Doppelsummen über die Permutationen.

Im Fall von $\langle H_1 \Psi | \Psi \rangle$ verschwinden jedoch wie bei $\| \Psi \|^2$ alle Summanden mit $P_\mu \neq P_\nu$; denn da H_1 nur auf die Koordinaten eines Elektrons wirkt, in Produkten mit $P_\mu \neq P_\nu$ aber mindestens zwei Spinorbitale vertauscht sind, wird in solchen Fällen das Integral über Orts- oder Spinkoordinaten mindestens eines Elektrons Null:

$$\langle H_1 \Psi | \Psi \rangle = 2n \cdot \langle H_1 \Psi | \Psi \rangle$$

$$= 2n \cdot \frac{1}{(2n)!} \cdot \sum_{\mu\nu} p_\mu p_\nu \cdot \langle H_1 P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} | P_\nu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} \rangle$$

$$= \frac{1}{(2n-1)!} \cdot \sum_{\mu} \langle H_1 P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} | P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} \rangle \ .$$

Alle $(2n-1)!$ Summanden, bei denen P_μ dem Elektron 1 das gleiche Spinorbital $\psi_i\sigma_i$ zuweist, ergeben den gleichen Wert, nämlich $\langle H_1 \psi_i | \psi_i \rangle$. (Die Integrale über alle Koordinaten, auf die der Operator nicht einwirkt, werden 1.)

Da es für den Wert des Integrals gleichgültig ist, ob P_μ dem Elektron die Spinfunktion α oder β zuweist, lassen sich diese beiden Fälle zusammenfassen:

$$\langle H_1 \Psi | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n} \langle H_1 \psi_i | \psi_i \rangle \ .$$

Der Operator $1/r_{12}$ wirkt auf die Koordinaten zweier Elektronen. Deshalb können in der Summe

$$\langle H_2\Psi|\Psi\rangle = \frac{n(2n-1)}{(2n)!}\sum_{\mu\nu}\sum p_\mu p_\nu \cdot \langle \frac{1}{r_{12}} P_\mu\{\psi_1\alpha\ldots\}|P_\nu\{\psi_1\alpha\ldots\}\rangle$$

außer den Gliedern mit $P_\mu = P_\nu$ auch solche übrig bleiben, bei denen sich P_μ und P_ν genau um die Vertauschung (1 2) unterscheiden. In diesem Fall ist $p_\mu \cdot p_\nu = -1$.

$$\langle H_2\Psi|\Psi\rangle = \cdot \frac{1}{2(2n-2)!} \cdot \Big\{ \sum_\mu \langle \frac{1}{r_{12}} P_\mu\{\psi_1\alpha\ldots\}|P_\mu\{\psi_1\alpha\ldots\}\rangle$$

$$- \sum_\mu \langle \frac{1}{r_{12}} (1\,2)\cdot P_\mu\{\psi_1\alpha\ldots\}|P_\mu\{\psi_1\alpha\ldots\}\rangle \Big\}.$$

Hier sind jeweils die (2n-2)! Summanden gleich, in denen P_μ den Elektronen 1 und 2 die gleichen Spinorbitale zuweist. Unterscheiden sich die Spinorbitale der Elektronen 1 und 2 in ihren Ortsfunktionen ψ_i, ψ_j, so gibt es für diese beiden Elektronen 4 mögliche Spinkombinationen. Im Fall $P_\mu = P_\nu$ liefern alle vier den gleichen Wert; im Fall $P_\mu = (1\,2)P_\nu$ hingegen bleiben nur die 2 Glieder übrig, in denen die Elektronen 1 und 2 den gleichen Spin haben.

Haben beide Spinorbitale den gleichen Ortsanteil, so müssen die Spinfunktionen verschieden sein; damit bleiben für $P_\mu = P_\nu$ zwei mögliche Spinkombinationen; im Fall $P_\mu = (1\,2)P_\nu$ werden diese Glieder Null.

Damit ist

$$\langle H_2\Psi|\Psi\rangle = 2\sum_{i\neq j}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle - \sum_{i\neq j}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle$$

$$+ \sum_i \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_j\psi_i|\psi_i\psi_i\rangle .$$

Wenn man die Doppelsummen mit $i\neq j$ zu durchgehenden Doppelsummen erweitert, kürzt sich die Einfachsumme weg. Insgesamt erhält man damit

$$\langle H\Psi|\Psi\rangle = 2\sum_i \langle H_1\psi_i|\psi_i\rangle + 2\sum_{ij}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle - \sum_{ij}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle \ .$$

Die Hartree - Fock - Gleichungen

Man versucht nun die Orbitale ψ_i so zu wählen, daß der Energieerwartungswert der Slaterdeterminante möglichst niedrig wird.

Gesucht wird also das Minimum von $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ (als Funktional der Orbitale ψ_i) unter den n^2 Nebenbedingungen, daß die ψ_i orthonormal bleiben.

Die Nebenbedingungen werden mit Hilfe von Lagrangemultiplikatoren [17] $-2\varepsilon_{ij}$ eingeführt; man erhält so ein Hilfsfunktional

$$G = \langle H\Psi|\Psi\rangle + \sum_{ij}\sum (-2\varepsilon_{ij}) \cdot \{\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\}$$

$$= 2\sum_i \langle H_1\psi_i|\psi_i\rangle + 2\sum_{ij}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle$$

$$- \sum_{ij}\sum \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle - 2\sum_{ij}\sum \varepsilon_{ij} \cdot \{\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\} \ ,$$

dessen Minimum zu suchen ist.

Das bedeutet, daß für jede Variation $\delta\psi_i$, $\delta\psi_j$ der Orbitale $\delta G = 0$ werden muß:

$$2\sum_i \langle H_1\delta\psi_i|\psi_i\rangle + 2\sum_i \langle H_1\psi_i|\delta\psi_i\rangle$$

$$+ 2\sum_{ij}\sum \{\langle \frac{1}{r_{12}}\delta\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle + \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\delta\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle + \ldots\}$$

$$- \sum_{ij}\sum \{\langle \frac{1}{r_{12}}\delta\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle + \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\delta\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle + \ldots\}$$

$$- 2\sum_{ij}\sum \varepsilon_{ij} \cdot \{\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle + \langle\psi_i|\delta\psi_j\rangle\} = 0 \ .$$

Die Summanden mit $\delta\psi_j$ lassen sich durch Umnumerieren mit den $\delta\psi_i$ - Gliedern zusammenfassen.

Durch eine unitäre Transformation des Orbitalsatzes (die die aus den Orbitalen gebildete Slaterdeterminante unverändert läßt) läßt sich die Gleichung so transformieren, daß die Matrix der ε_{ij} zur Diagonalmatrix wird.

Führt man für die Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i\psi_j | \psi_i\psi_j \rangle$ und $\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i\psi_j | \psi_j\psi_i \rangle$ "Coulomboperatoren" J_j und "Austauschoperatoren" K_j ein mit

$$J_j(1)\psi_i(1) = \psi_i(1) \cdot \int \frac{1}{r_{12}} \overline{\psi}_j(2)\psi_j(2)\, d\tau_2 \quad \text{und}$$

$$K_j(1)\psi_i(1) = \psi_j(1) \cdot \int \frac{1}{r_{12}} \overline{\psi}_j(2)\psi_i(2)\, d\tau_2 \quad ,$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \delta G = {} & 2 \sum_i \langle H_1 \delta\psi_i | \psi_i \rangle + 2 \sum_i \langle H_1 \psi_i | \delta\psi_i \rangle \\ & + 4 \sum_{ij} \langle J_j \delta\psi_i | \psi_i \rangle + 4 \sum_{ij} \langle J_j \psi_i | \delta\psi_i \rangle \\ & - 2 \sum_{ij} \langle K_j \delta\psi_i | \psi_i \rangle - 2 \sum_{ij} \langle K_j \psi_i | \delta\psi_i \rangle \\ & - 2 \sum_i \varepsilon_i \cdot \langle \delta\psi_i | \psi_i \rangle - 2 \sum_i \varepsilon_i \cdot \langle \psi_i | \delta\psi_i \rangle \quad . \end{aligned}$$

Da das für jedes $\delta\psi_i$ Null werden muß (und im Fall komplexer Orbitale die Orbitale und ihre konjugiert Komplexen getrennt variiert werden können [16]), muß für alle i gelten

$$H_1\psi + 2 \sum_j J_j\psi_i - \sum_j K_j\psi_i = \varepsilon_i \cdot \psi_i$$

oder kurz $$F\psi_i = \varepsilon_i \cdot \psi_i$$

mit $$F = H_1 + 2 \sum_j J_j - \sum_j K_j \qquad (\text{"Fockoperator"}).$$

Die Eigenwerte ε_i ("Orbitalenergien") des Fockoperators F zu den Eigenfunktionen ψ_i ergeben sich zu

$$\varepsilon_i = \langle H_1\psi_i|\psi_i\rangle + 2\sum_j \langle J_j\psi_i|\psi_i\rangle - \sum_j \langle K_j\psi_i|\psi_i\rangle$$

$$= \langle H_1\psi_i|\psi_i\rangle + 2\sum_j \langle\frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle - \sum_j \langle\frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle .$$

Damit läßt sich $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ ausdrücken als

$$\langle H\Psi|\Psi\rangle = \sum_i \varepsilon_i + \sum_i \langle H_1\psi_i|\psi_i\rangle .$$

Die Orbitale ψ_i ergeben sich also als Eigenfunktionen eines Einelektronenoperators F, der selbst - über die Coulomb- und Austauschoperatoren - von den besetzten Orbitalen abhängt.

Das Hartree - Fock - Verfahren verläuft als Iterationsprozeß: aus einem vorgegebenen Satz von Startorbitalen wird ein Fockoperator berechnet, der die gegenseitige Abstoßung von Elektronen in diesen Orbitalen erfaßt. Als Eigenfunktionen der Hartree - Fock - Gleichung mit diesem Operator ergeben sich neue Orbitale; aus ihnen wird wieder ein Fockoperator gebildet usw. - so lange, bis die Orbitale konstant bleiben, also gegen die von ihnen selbst erzeugten Abstoßungskräfte nicht weiter nachgeben ("Self - Consistent - Field - Verfahren").

Die Roothaan - Gleichungen

Auch im Fall der Hartree - Fock - Gleichungen ist es üblich, die gesuchten Lösungsfunktionen - hier also die Orbitale - als Linearkombinationen eines vorgegebenen Satzes von Basisfunktionen anzusetzen. Dadurch wird das Funktional $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ zu einer gewöhnlichen Funktion der Koeffizientenvektoren der besetzten Orbitale, und anstelle einer Differentialgleichung erhält man wieder eine Matrixgleichung.

Im folgenden sei vorausgesetzt, daß die Basisfunktionen so gewählt sind, daß alle auftretenden Produkte reell werden. (Bei Atomen ist das gewährleistet, wenn die Radialteile der Basisfunktionen reell sind und als Winkelfunktionen Kugelflächenfunktionen verwendet werden.)

Setzt man die Orbitale ψ_i als Linearkombinationen der m vorgegebenen Basisfunktionen ϕ_α an:

$$\psi_i = \sum_{\alpha=1}^{m} c_{i\alpha} \cdot \phi_\alpha \ ,$$

dann wird (wenn man die ε wieder so wählt, daß sie eine Diagonalmatrix bilden)

$$dG = 4 \sum_i \sum_{\alpha\kappa} dc_{i\alpha} c_{i\kappa} \cdot \langle H_1 \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle$$

$$+ 4 \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta\kappa\lambda} dc_{i\alpha} c_{i\kappa} c_{j\beta} c_{j\lambda} \cdot \left\{ 2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\kappa \phi_\lambda \rangle - \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\lambda \phi_\kappa \rangle \right\}$$

$$- 4 \sum_i \sum_{\alpha\kappa} \varepsilon_i \cdot dc_{i\alpha} c_{i\kappa} \cdot \langle \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle \ .$$

Damit das für jedes $dc_{i\alpha}$ Null wird, muß für alle i und alle α gelten:

$$\sum_\kappa \left\{ \langle H_1 \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle + \sum_j \sum_{\beta\lambda} c_{j\beta} c_{j\lambda} \cdot \left(2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\kappa \phi_\lambda \rangle - \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\lambda \phi_\kappa \rangle \right) \right\} \cdot c_{i\kappa}$$

$$= \varepsilon_i \cdot \sum_\kappa \langle \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle \cdot c_{i\kappa} \ .$$

Das ist die α-te Zeile einer Matrixgleichung:

$$\sum_\kappa F_{\alpha\kappa} \cdot c_{i\kappa} = \varepsilon_i \cdot \sum_\kappa S_{\alpha\kappa} \cdot c_{i\kappa}$$

oder $\qquad F \cdot \vec{c}_i = \varepsilon_i \cdot S \cdot \vec{c}_i$ ("Roothaan-Gleichungen");

dabei ist S die Überlappungsmatrix mit

$$S_{\alpha\kappa} = \langle \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle ,$$

und die Komponenten der Fockmatrix F berechnen sich zu

$$F_{\alpha\kappa} = \langle H_1 \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle + \sum_j \sum_{\beta\lambda} c_{j\beta} c_{j\lambda} \cdot \left(2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\kappa \phi_\lambda \right\rangle - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\lambda \phi_\kappa \right\rangle \right) .$$

Um die Summation über j nicht für jedes Element von F wiederholen zu müssen, berechnet man vorab eine "Dichtematrix" P mit

$$P_{\alpha\kappa} = \sum_{i=1}^{n} 2 c_{i\alpha} c_{i\kappa} .$$

Damit wird

$$F_{\alpha\kappa} = \langle H_1 \phi_\alpha | \phi_\kappa \rangle + \sum_{\beta\lambda} \sum P_{\beta\lambda} \cdot \left(\left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\kappa \phi_\lambda \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha \phi_\beta | \phi_\lambda \phi_\kappa \right\rangle \right) .$$

Man erhält die zu besetzenden Orbitale also in Form der Koeffizientenvektoren als Eigenvektoren der Roothaan - Gleichungen. Von den (bei einer Basisgröße von m Funktionen) m so erhaltenen Orbitalen besetzt man die n mit den niedrigsten Orbitalenergien ε_i, berechnet daraus die Dichtematrix, die dann in die neue Fockmatrix eingeht.

Für den Grenzfall eines vollständigen Satzes von Basisfunktionen wird das Roothaan-Verfahren gleichbedeutend mit einer exakten Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen; wie sich jedoch zeigt [18,19], sind die mit großen Basen gegenüber einem kleinen Satz gut gewählter Basisfunktionen noch erreichbaren Verbesserungen gering im Vergleich zu der durch eine Slaterdeterminante ohnehin nicht berücksichtigten Korrelationsenergie.

2. Berechnung und Minimierung von $\|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|^2$ für Slaterdeterminanten

$\langle H\Psi | H\Psi \rangle$ *für Slaterdeterminanten*

Um $\langle H\Psi | H\Psi \rangle$ für eine Slaterdeterminante zu berechnen, wird der Operator H wieder in H_1 und H_2 zerlegt.

Dann zerfällt $\langle H\Psi | H\Psi \rangle$ zu

$$\langle H\Psi | H\Psi \rangle = \langle H_1\Psi | H_1\Psi \rangle + \langle H_1\Psi | H_2\Psi \rangle + \langle H_2\Psi | H_1\Psi \rangle + \langle H_2\Psi | H_2\Psi \rangle$$

$$= \langle H_1\Psi | H_1\Psi \rangle + 2 \cdot \langle H_1\Psi | H_2\Psi \rangle + \langle H_2\Psi | H_2\Psi \rangle \; .$$

H_1 wird wieder in eine Summe von Einelektronenoperatoren $h_1, h_2, \ldots, h_{2n}$ zerlegt, H_2 in eine Summe von Abstoßungsoperatoren $1/r_{pq}$.

Damit wird

$$\langle H_1\Psi | H_1\Psi \rangle = \sum_{pq}\sum \langle h_p\Psi | h_q\Psi \rangle \; .$$

Da die Elektronen nicht unterscheidbar sind, kann man stellvertretend für alle 2n Operatoren h_p den Operator h_1 betrachten:

$$\langle H_1\Psi | H_1\Psi \rangle = 2n \cdot \sum_{q} \langle h_1\Psi | h_q\Psi \rangle \; .$$

Von den Operatoren h_q ist jetzt der eine ausgezeichnet, für den $p = q$ (also $q = 1$) ist. Die übrigen (das sind noch $2n - 1$) sind gleichwertig; man kann einen von ihnen, etwa mit $q = 2$, herausgreifen:

$$\langle H_1\Psi | H_1\Psi \rangle = 2n \cdot \langle h_1\Psi | h_1\Psi \rangle + 2n \cdot (2n-1) \cdot \langle h_1\Psi | h_2\Psi \rangle \; .$$

$$\langle H_1\Psi | H_2\Psi\rangle = \sum_p \sum_{q<s} \sum \langle H_p\Psi | \frac{1}{r_{qs}}\Psi\rangle$$

$$= 2n \cdot \sum_{q<s} \sum \langle H_1\Psi | \frac{1}{r_{qs}}\Psi\rangle \quad .$$

Es gibt (2n - 1) Abstoßungsoperatoren mit q = 1 und (2n-2) + (2n-3) + ... + 1 = 1/2·(2n-1)·(2n-2) Abstoßungsoperatoren mit q > 1:

$$\langle H_1\Psi | H_2\Psi\rangle = 2n(2n-1) \cdot \langle H_1\Psi | \frac{1}{r_{12}}\Psi\rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot 2n(2n-1)(2n-2) \cdot \langle H_1\Psi | \frac{1}{r_{23}}\Psi\rangle \quad .$$

$$\langle H_2\Psi | H_2\Psi\rangle = \sum_{p<q} \sum \sum_{s<t} \sum \langle \frac{1}{r_{pq}}\Psi | \frac{1}{r_{st}}\Psi\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 2n(2n-1) \cdot \sum_{s<t} \sum \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{st}}\Psi\rangle \quad .$$

Für die Operatoren $1/r_{st}$ sind drei Fälle zu unterscheiden:

*	s = 1, t = 2	.....	1 Operator
*	s = 1 oder 2 t > 2	dann kann s 2 Werte annehmen und t jedesmal (2n-2) Werte	2(2n-2) Operatoren
*	beide > 2	dann geht s von 3 bis 2n-1 und t von s+1 bis 2n	$\frac{1}{2}$(2n-2)(2n-3) Operatoren

Damit ist

$$\langle H_2\Psi | H_2\Psi\rangle = \frac{1}{2} \cdot 2n(2n-1) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{12}}\Psi\rangle$$

$$+ 2n(2n-1)(2n-2) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{23}}\Psi\rangle$$

$$+ \frac{1}{4} \cdot 2n(2n-1)(2n-2)(2n-3) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{34}}\Psi\rangle \quad .$$

Wenn man nun für Ψ die normierte Slaterdeterminante einsetzt, fallen von den entstehenden Produkten

$$\langle T P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} \mid U P_\nu \{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\}\rangle$$

(T,U: Operatoren H_1, H_2, $\frac{1}{r_{12}}$, $\frac{1}{r_{23}}$ oder $\frac{1}{r_{34}}$)

alle die weg, bei denen P_μ und P_ν einem Elektron, auf dessen Koordinaten kein Operator wirkt, verschiedene Spinorbitale zuweisen. P_μ und P_ν können sich also um alle Permutationen der Elektronen unterscheiden, auf die die Operatoren wirken - bei Produkten mit $1/r_{12}$ und $1/r_{34}$ also um alle 24 Permutationen der Elektronen 1 bis 4. Sofern sich P_μ und P_ν um eine Permutation unterscheiden, die sich aus einer geraden Anzahl Vertauschungen zusammensetzt, zählen die entstehenden Summanden positiv, sonst negativ.

A)

$$\langle H_1\Psi | H_1\Psi\rangle = \frac{1}{(2n)!} \cdot \Big\{ 2n \cdot \sum_\mu \langle H_1 P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots\} | H_1 P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots\}\rangle \qquad (A1)$$

$$+ 2n(2n-1) \cdot \sum_\mu \sum_\nu p_\mu p_\nu \cdot \langle H_1 P_\mu \{\psi_1\alpha \ldots\} | H_2 P_\nu \{\psi_1\alpha \ldots\}\rangle \Big\}, \qquad (A2)$$

wobei im zweiten Summanden $P_\nu = P_\mu$ oder $P_\nu = (1\,2) \cdot P_\mu$ sein kann.

1. Summand:

Von den insgesamt (2n)! Permutationen weisen je (2n-1)! dem Elektron 1 das Spinorbital $\psi_1\alpha$, $\psi_1\beta$,... zu. Damit kürzt sich (zusammen mit dem Faktor 2n) der Normierungsfaktor weg. Die Produkte $\langle H_1\psi_i\alpha | H_1\psi_i\alpha\rangle$ und $\langle H_1\psi_i\beta | H_1\psi_i\beta\rangle$ ergeben den gleichen Wert; damit wird der erste Summand

$$A1 = 2 \sum_{i=1}^{n} \langle H\psi_i | H\psi_i\rangle \quad .$$

(Der Operator H, ohne Index, soll sich im Folgenden jeweils auf das Orbital beziehen, vor dem er steht.)

2. Summand:

Es gibt je (2n-2)! Permutationen, die den Elektronen 1 und 2 je ein bestimmtes Spinorbital zuweisen. Im Fall $P_\mu = P_\nu$ sind für die Elektronen 1 und 2 vier verschiedene Spinkombinationen möglich, sofern ihnen verschiedene Ortsfunktionen zugewiesen werden; haben sie die gleiche Ortsfunktion, bleiben zwei Spinkombinationen. Im Fall $P_\nu = (1\,2)\cdot P_\nu$ müssen die Spinfunktionen gleich und die Ortsfunktionen verschieden sein (2 Spinkombinationen):

$$A2 = \sum_{i\neq j}\sum \langle H_1\psi_i(1)\psi_j(2)|\psi_i(1)H_2\psi_j(2)\rangle \cdot \{\langle\alpha\alpha|\alpha\alpha\rangle+\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle+\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle+\langle\beta\beta|\beta\beta\rangle\}$$

$$+ \sum_i \langle H_1\psi_i(1)\psi_i(2)|\psi_i(1)H_2\psi_i(2)\rangle \cdot \{\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle+\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle\}$$

$$- \sum_{i\neq j}\sum \langle H_1\psi_i(1)\psi_j(2)|\psi_j(1)H_2\psi_i(2)\rangle \cdot \{\langle\alpha\alpha|\alpha\alpha\rangle+\langle\beta\beta|\beta\beta\rangle\}$$

$$= 4\sum_{i\neq j}\sum \langle H\psi_i|\psi_i\rangle \cdot \langle H\psi_j|\psi_j\rangle + 2\sum_i \langle H\psi_i|\psi_i\rangle^2 - 2\sum_{i\neq j}\sum \langle H\psi_i|\psi_j\rangle^2$$

$$= 4\sum_{i,j=1}^{n}\sum \langle H\psi_i|\psi_i\rangle\cdot\langle H\psi_j|\psi_j\rangle - 2\sum_{i,j=1}^{n}\sum \langle H\psi_i|\psi_j\rangle^2 .$$

Insgesamt ergibt $\langle H_1\Psi|H_1\Psi\rangle$ damit

$$\langle H_1\Psi|H_1\Psi\rangle = 2\sum_{i=1}^{n} \langle H\psi_i|H\psi_i\rangle + 4\sum_{i,j=1}^{n}\sum \langle H\psi_i|\psi_i\rangle\langle H\psi_j|\psi_j\rangle - 2\sum_{i,j=1}^{n}\sum \langle H\psi_i|\psi_j\rangle^2 .$$

B)

$$\langle H_1\Psi | H_2\Psi\rangle =$$

$$2n\cdot(2n-1)\cdot\langle H_1\Psi|\frac{1}{r_{12}}\Psi\rangle \qquad (B1)$$

$$+\frac{1}{2}\cdot 2n\cdot(2n-1)\cdot(2n-2)\cdot\langle H_1\Psi|\frac{1}{r_{23}}\Psi\rangle \qquad (B2)\ .$$

In *B1* können P_μ und P_ν gleich sein oder sich um (1 2) unterscheiden. Es treten also die gleichen Fälle auf wie bei *A2*:

$$B1 = 4\sum_{i,j=1}^{n}\langle H_1\psi_i\psi_j|\frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j\rangle$$

$$-2\sum_{i,j=1}^{n}\langle H_1\psi_i\psi_j|\frac{1}{r_{12}}\psi_j\psi_i\rangle\ .$$

In *B2* können sich die Permutationen unterscheiden um

(1)	$p_\mu\cdot p_\nu = +1$	*(B2.1)*
(1 2)	-1	*(B2.2a)*
(1 3)	-1	*(B2.2b)*
(2 3)	-1	*(B2.2c)*
(1 2 3)	$+1$	*(B2.3a)*
(1 3 2)	$+1$	*(B2.3b)*

Da es (2n-3)! Permutationen gibt, die den Elektronen 1, 2 und 3 ein bestimmtes Spinorbital zuweisen, kürzen sich die Faktoren 2n ••• (2n-2) und der Normierungsfaktor weg; übrig bleibt der Faktor 1/2.

B2.1: sofern die Ortsfunktionen der Spinorbitale verschieden sind, gibt es 8 mögliche Spinkombinationen ααα, ααβ, ..., ββ.

Wenn zwei Ortsfunktionen gleich sind, müssen die zugehörigen Spinfunktionen verschieden sein - damit bleiben für jeden dieser drei Fälle 4 Spinkombinationen.

$$B2.1 = \frac{1}{2} \cdot \Big\{ 8 \sum_{i\neq j\neq k} \sum \sum \langle H_1 \psi_i \psi_j \psi_k | \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \rangle$$

$$+ 4 \sum_{i\neq j} \sum \langle H_1 \psi_i \psi_j \psi_j | \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_j \rangle \qquad (k=j)$$

$$+ 4 \sum_{i\neq j} \sum \langle H_1 \psi_i \psi_j \psi_i | \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_i \rangle \qquad (k=i)$$

$$+ 4 \sum_{i\neq k} \sum \langle H_1 \psi_i \psi_i \psi_k | \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_i \psi_k \rangle \Big\} \qquad (j=i)$$

.

$$= 4 \sum_{i\neq j\neq k} \sum \sum \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_j \psi_k \rangle$$

$$+ 2 \sum_{i\neq j} \sum \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_j | \psi_j \psi_j \rangle$$

$$+ 2 \sum_{i\neq j} \sum \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i | \psi_j \psi_i \rangle$$

$$+ 2 \sum_{i\neq k} \sum \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_k | \psi_i \psi_k \rangle \quad .$$

Die Glieder mit k=i und j=i sind gleich (Umbenennen von k in j). Erweitert man außerdem noch die Summen mit $i\neq j\neq k$ bzw. $i\neq j$ zu durchgehenden Summen, ergibt sich

$$B2.1 = 4 \sum\sum\sum_{ijk} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_j \psi_k \rangle$$

$$- 2 \sum\sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_j | \psi_j \psi_j \rangle$$

$$- 4 \sum\sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i | \psi_j \psi_i \rangle$$

$$+ 2 \sum_{i} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_i | \psi_i \psi_i \rangle \quad .$$

B2.2a: P_μ und P_ν unterscheiden sich um die Vertauschung (1 2). Dadurch verschwinden alle Produkte, in denen die Elektronen 1 und 2 verschiedenen Spin haben.

Solange alle Ortsfunktionen verschieden sind, gibt es somit noch 4 Spinkombinationen ααα, ααβ, ββα und βββ.

Wenn $\psi_k = \psi_j$ oder $\psi_k = \psi_i$ ist, müssen die entsprechenden Spinfunktionen verschieden sein - dafür gibt es 2 Möglichkeiten (ααβ und ββα).

$\psi_i = \psi_j$ ist nicht möglich, weil die Spins schon gleich sind.

$$B2.2a = -\frac{1}{2}\Big\{ 4 \sum_{i\neq j\neq k} \langle H\psi_i|\psi_j\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k|\psi_i\psi_k\rangle$$

$$+ 2 \sum_{i\neq j} \langle H\psi_i|\psi_j\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle \qquad (k=j)$$

$$+ 2 \sum_{i\neq j} \langle H\psi_i|\psi_j\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_i|\psi_i\psi_i\rangle \Big\} \qquad (k=i)\ .$$

Durch Erweitern zu durchgehenden Summen erhält man

$$B2.2a = -2 \sum_{ijk} \langle H\psi_i|\psi_j\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k|\psi_i\psi_k\rangle$$

$$+ 2 \sum_{ij} \langle H\psi_i|\psi_j\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_i|\psi_i\psi_i\rangle$$

$$+ 2 \sum_{ij} \langle H\psi_i|\psi_i\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle$$

$$- 2 \sum_{i} \langle H\psi_i|\psi_i\rangle\cdot\langle\frac{1}{r_{23}}\psi_i\psi_i|\psi_i\psi_i\rangle\ .$$

B2.2b mit der Vertauschung (1 3) liefert das gleiche Ergebnis. Dagegen ergibt

B2.2c (P_μ und P_ν unterscheiden sich um (2 3)):

$$B2.2c = -2 \sum_{ijk} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_k \psi_j \rangle$$

$$+ 2 \sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$$

$$+ 2 \sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_j | \psi_j \psi_j \rangle$$

$$- 2 \sum_{i} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_i | \psi_i \psi_i \rangle \quad .$$

B2.3a: P_μ und P_ν unterscheiden sich um (1 2 3).
Alle Spins müssen gleich, alle ψ somit verschieden sein. Es gibt also noch 2 Spinkombinationen, $\alpha\alpha\alpha$ und $\beta\beta\beta$.

$$B2.3a = +\frac{1}{2} \left\{ 2 \sum_{i \neq j \neq k} \langle H\psi_i | \psi_k \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_i \psi_j \rangle \right\}$$

$$= \sum_{ijk} \langle H\psi_i | \psi_k \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_i \psi_j \rangle$$

$$- \sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$$

$$- 2 \sum_{ij} \langle H\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_i \rangle$$

$$+ 2 \sum_{i} \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_i | \psi_i \psi_i \rangle \quad .$$

B2.3l (P_μ und P_ν unterscheiden sich um (1 3 2)) ergibt das gleiche wie *B2.3a*; die Summanden lassen sich durch Umbenennen $k \leftrightarrow j$ in die von *B2.3a* überführen.

Wenn man die Teile von $\langle H_1\Psi | H_2\Psi\rangle$ zusammenfaßt, kürzen sich in *B1* die Einfachsummen und in *B2* die Doppel- und Einfachsummen weg, und übrig bleibt

$$\langle H_1\Psi | H_2\Psi\rangle =$$

$$\cdot \sum_{i,j,k=1}^{n} \left\{ \begin{array}{l} 4 \langle H\psi_i | \psi_i\rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k | \psi_j\psi_k\rangle \\ - 4 \langle H\psi_i | \psi_j\rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k | \psi_i\psi_k\rangle \\ - 2 \langle H\psi_i | \psi_i\rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k | \psi_k\psi_j\rangle \\ + 2 \langle H\psi_i | \psi_j\rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}}\psi_j\psi_k | \psi_k\psi_i\rangle \end{array} \right.$$

$$+ \sum_{i,j=1}^{n} \left\{ \begin{array}{l} 4 \langle H_1\psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j\rangle \\ - 2 \langle H_1\psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}}\psi_j\psi_i\rangle \end{array} \right. .$$

C)

$$\langle H_2\Psi | H_2\Psi\rangle =$$

$$\frac{1}{2} \cdot 2n(2n-1) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{12}}\Psi\rangle \qquad (C1)$$

$$+ 2n(2n-1)(2n-2) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{23}}\Psi\rangle \qquad (C2)$$

$$+ \frac{1}{4} \cdot 2n(2n-1)(2n-2)(2n-3) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}}\Psi | \frac{1}{r_{34}}\Psi\rangle \qquad (C3).$$

In *C1* können sich die Permutationen höchstens um (1 2) unterscheiden; analog zu *A2* und *B1* erhält man

$$C1 = 2 \sum_{ij} \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j\rangle - \sum_{ij} \langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}}\psi_j\psi_i\rangle .$$

In *C2* können sich P_μ und P_ν, wie in *B2*, um alle Permutationen der Permutationsgruppe S_3 unterscheiden. Anders als in *B2* ist hier - in der verwendeten Zählweise - das Elektron 2 ausgezeichnet, so daß die Glieder mit $P_\nu = (1\,2)\,P_\mu$ und $P_\nu = (2\,3)\,P_\mu$ gleich sind.

Auf ähnliche Weise wie bei *B2* erhält man

$$
\begin{aligned}
C2 \;=\;& 8 \sum_{ijk} \Big\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \Big| \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \Big\rangle \\
& - 8 \sum_{ijk} \Big\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \Big| \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i \psi_k \Big\rangle \\
& - 4 \sum_{ijk} \Big\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \Big| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_j \psi_i \Big\rangle \\
& + 4 \sum_{ijk} \Big\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \Big| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_i \psi_j \Big\rangle \quad .
\end{aligned}
$$

In $C3 = 1/4 \cdot 2n(2n-1)(2n-2)(2n-3) \cdot \langle \frac{1}{r_{12}} \Psi | \frac{1}{r_{34}} \Psi \rangle$ schließlich können sich P_μ und P_ν um alle 24 Permutationen der Permutationsgruppe S_4 unterscheiden:

$P_\nu = P_\mu \cdot$	$p_\mu \cdot p_\nu =$	Max. Anzahl Spinkombinationen	Nr.
(1)	+1	16	*C3.1*
(1 2), (3 4)	-1	8	*C3.2a,k*
(1 3), (2 4), (1 4), (2 3)	-1	8	*C3.2c,d, e,f*
(1 2 3), (1 3 2), (1 2 4), (1 4 2), (1 3 4), (1 4 3), (2 3 4), (2 4 3)	+1	4	*C3.3a,k, c,d, e,f, g,h*
(1 2)(3 4)	+1	4	*C3.4a*
(1 3)(2 4), (1 4)(2 3)	+1	4	*C3.4k,c*
(1 2 3 4), (1 4 3 2), (1 2 4 3), (1 3 4 2)	-1	2	*C3.5a,k, c,d*
(1 3 2 4), (1 4 2 3)	-1	2	*C3.5e,f*

Da es (2n-4)! Permutationen gibt, die den Elektronen 1 bis 4 je ein bestimmtes Spinorbital zuweisen, kürzen sich die 2n•...•(2n-3) und der Normierungsfaktor weg; übrig bleibt der Faktor 1/4.

C3.1: für $\psi_i \neq \psi_j \neq \psi_k \neq \psi_l$ sind 16 Spinkombinationen möglich; bei 2 gleichen Orbitalen bleiben noch 8, bei zweimal 2 gleichen Orbitalen noch 4 Spinkombinationen:

$$
\begin{aligned}
C3.1 \;=\; \frac{1}{4}\cdot\Bigg\{\; & 16 \sum_{i\neq j\neq k\neq l}\sum\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \psi_k\psi_l \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \right\rangle \\
& + 8 \Bigg\{ \sum_{i\neq k\neq l}\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \psi_k\psi_l \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \right\rangle \\
& \quad + \sum_{i\neq j\neq k}\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \psi_k\psi_k \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_k \right\rangle \Bigg\} \\
& + 8 \Bigg\{ \sum_{i\neq j\neq k}\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \psi_k\psi_i \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_i \right\rangle \\
& \quad + 3 \text{ weitere Summanden} \Bigg\} \\
& + 4 \sum_{i\neq k}\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \psi_k\psi_k \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_k \right\rangle \\
& + 4 \Bigg\{ \sum_{i\neq j}\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \psi_i\psi_j \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_i\psi_j \right\rangle \\
& \quad + \sum_{i\neq j}\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \psi_j\psi_i \middle| \frac{1}{r_{34}}\psi_j\psi_i \right\rangle \Bigg\} \Bigg\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
= \; & 4 \sum_{i\neq j\neq k\neq l}\sum\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \\
& + 4 \sum_{i\neq j\neq k}\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_k \middle| \psi_k\psi_k \right\rangle \\
& + 8 \sum_{i\neq j\neq k}\sum\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_i \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \\
& + \sum_{i\neq j}\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_j\psi_j \middle| \psi_j\psi_j \right\rangle \\
& + 2 \sum_{i\neq j}\sum \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle^2
\end{aligned}
$$

Erweitern zu durchgehenden Summen ergibt

$$
\begin{aligned}
C3.1 \;=\; & 4 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \\
& - 4 \sum_{ijk} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_k \middle| \psi_k\psi_k \right\rangle \\
& - 8 \sum_{ijk} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_i \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \\
& + \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_j\psi_j \middle| \psi_j\psi_j \right\rangle \\
& + 2 \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle^2 \\
& + 8 \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle \\
& - 3 \sum_{i} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_i \middle| \psi_i\psi_i \right\rangle^2 \quad .
\end{aligned}
$$

C3.2a/&: P_μ und P_ν unterscheiden sich um eine Vertauschung zweier Elektronen, auf die derselbe Abstoßungsoperator einwirkt, um (1 2) bzw. (3 4).

Numeriert man die Orbitale wie in *C3.1*, sind beispielsweise für *C3.2a* folgende Möglichkeiten zu berücksichtigen:

$\psi_i \neq \psi_j \neq \psi_k \neq \psi_l$:	8	Spinkombinationen
$\psi_k = \psi_l$:	4	Spinkombinationen
$\psi_k = \psi_j$, $\psi_l = \psi_j$		
$\psi_k = \psi_i$ oder $\psi_l = \psi_i$:	je 4	Spinkombinationen
$\psi_i = \psi_j$:		entfällt
$\psi_k = \psi_i \wedge \psi_l = \psi_j$ oder		
$\psi_k = \psi_j \wedge \psi_l = \psi_i$:	je 2	Spinkombinationen.

$$C3.2a = -2 \sum_{i\neq j\neq k\neq l} \sum \sum \sum \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle$$

$$- \sum_{i\neq j\neq k} \sum \sum \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_k \middle| \psi_k \psi_k \right\rangle$$

$$- 4 \sum_{i\neq j\neq k} \sum \sum \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_i \middle| \psi_k \psi_i \right\rangle$$

$$- \sum_{i\neq j} \sum \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

oder in durchgehenden Summen:

$$C3.2a = -2 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle$$

$$+ \sum_{ijk} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_k \middle| \psi_k \psi_k \right\rangle$$

$$+ 4 \sum_{ijk} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_i \middle| \psi_k \psi_i \right\rangle$$

$$+ 2 \sum_{ijk} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_i \middle| \psi_i \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_j \psi_k \right\rangle$$

$$- \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

$$- \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_i \middle| \psi_i \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_j \psi_j \middle| \psi_j \psi_j \right\rangle$$

$$- 2 \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_i \psi_i \middle| \psi_i \psi_i \right\rangle$$

$$- 4 \sum_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_i \middle| \psi_i \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle$$

$$+ 3 \sum_{i} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_i \middle| \psi_i \psi_i \right\rangle^2 .$$

Die Berechnung der übrigen Summanden verläuft ähnlich. Faßt man $C3$ zusammen, kürzen sich die Dreifach-, Doppel- und Einfachsummen weg, und übrig bleibt

$$C3 = 4 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \qquad (aus\ C3.1)$$

$$- 4 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \qquad (C3.2a,k)$$

$$- 8 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_j\psi_l \right\rangle \qquad (C3.2c-\ell)$$

$$+ 8 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_j\psi_l \right\rangle \qquad (C3.3a-h)$$

$$+ \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_l\psi_k \right\rangle \qquad (C3.4a)$$

$$+ 2 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle^2 \qquad (C3.4k,c)$$

$$- 2 \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_l\psi_j \right\rangle \qquad (C3.5a-d)$$

$$- \sum_{ijkl} \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \qquad (C3.5e,\ell).$$

Aus den Ergebnissen läßt sich $\langle H\Psi|H\Psi\rangle$ nach
$\langle H\Psi|H\Psi\rangle = \langle H_1\Psi|H_1\Psi\rangle + 2 \cdot \langle H_1\Psi|H_2\Psi\rangle + \langle H_2\Psi|H_2\Psi\rangle$
zusammensetzen:

$\langle H\Psi|H\Psi\rangle =$

$$\sum_{i,j,k,l=1}^{n} \Bigg[4 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_i\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle$$

$$- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle$$

$$- 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_j \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_i\psi_l \right\rangle$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_j\psi_l \right\rangle$$

$$+ \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_l\psi_k \right\rangle$$

$$+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle^2$$

$$- 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_l\psi_j \right\rangle$$

$$- \left\langle \frac{1}{r_{12}}\psi_i\psi_j \middle| \psi_k\psi_l \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}}\psi_k\psi_l \middle| \psi_j\psi_i \right\rangle \Bigg] \qquad (C3)$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$
\begin{aligned}
+ \sum_{i,j,k=1}^{n} \quad & 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \right\rangle \\
& - 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i \psi_k \right\rangle \\
& - 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_j \psi_i \right\rangle \\
& + 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad \textit{(aus C2)} \\
& + 8 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_j \psi_k \right\rangle \\
& - 8 \langle H\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_i \psi_k \right\rangle \\
& - 4 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_k \psi_j \right\rangle \\
& + 4 \langle H\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_k \psi_i \right\rangle \qquad \textit{(aus B2)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
+ \sum_{i,j=1}^{n} \quad & 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \\
& - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad \textit{(aus C1)} \\
& + 8 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \\
& - 4 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad \textit{(aus B1)} \\
& + 4 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle H\psi_j | \psi_j \rangle \\
& - 2 \langle H\psi_i | \psi_j \rangle^2 \qquad \textit{(aus A2)}
\end{aligned}
$$

$$
+ \sum_{i=1}^{n} \quad 2 \langle H\psi_i | H\psi_i \rangle \qquad \textit{(aus A1)} .
$$

In diesem Ausdruck für $\langle H\Psi | H\Psi \rangle$ ist das Quadrat von $\langle H\Psi | \Psi \rangle$, nämlich

$$\sum_{i,j,k,l=1}^{n} \Big[4 \langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_k \psi_l \rangle - 4 \langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_k \psi_l \rangle + \langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_l \psi_k \rangle \Big]$$

$$+ \sum_{i,j,k=1}^{n} \Big[8 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_j \psi_k \rangle - 4 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_k \psi_j \rangle \Big]$$

$$+ \sum_{i,j=1}^{n} 4 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle H\psi_j | \psi_j \rangle \quad ,$$

enthalten. Es böte sich also an, diese Glieder von $\langle H\Psi | H\Psi \rangle$ abzuziehen und aus den verbleibenden das Fehlerquadrat

$$F^2 (\Psi, \lambda^* = \langle H\Psi | \Psi \rangle) = \langle H\Psi | H\Psi \rangle - \langle H\Psi | \Psi \rangle^2$$

etwa zu einer Hartree - Fock - Funktion und dem aus ihr erhaltenen Energiewert $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ zu berechnen.

Um aber in $F^2 (\Psi, \lambda^*)$ die Funktion Ψ unabhängig von λ^* variieren zu können und so in jedem Schritt die Funktion Ψ zu erhalten, die die genaueste Fehlerabschätzung zu einem gegebenen λ^* liefert, ist es erforderlich, den - leider komplizierteren - Ausdruck für $||H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi||^2$ zu bilden und ihn zu minimieren. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen.

Minimierung von $\|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|^2$

Gesucht ist das Minimum von

$F^2(\Psi, \lambda^*) =$

$$\sum_{i,j,k,l=1}^{n} \Big[4 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_k \psi_l \rangle \quad 4.1$$

$$- 4 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_k \psi_l \rangle \quad 4.2$$

$$- 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_i \psi_l \rangle \quad 4.3$$

$$+ 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_j \psi_l \rangle \quad 4.4$$

$$+ \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_l \psi_k \rangle \quad 4.5$$

$$+ 2 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle^2 \quad 4.6$$

$$- 2 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_l \psi_j \rangle \quad 4.7$$

$$- \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l | \psi_j \psi_i \rangle \Big] \quad 4.8$$

$$+ \sum_{i,j,k=1}^{n} \Big[8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k | \tfrac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \rangle \quad 3.1$$

$$- 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k | \tfrac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i \psi_k \rangle \quad 3.2$$

$$- 4 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k | \tfrac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_j \psi_i \rangle \quad 3.3$$

$$+ 4 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \psi_k | \tfrac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_i \psi_j \rangle \quad 3.4$$

$$+ 8 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_j \psi_k \rangle \quad 3.5$$

$$- 8 \langle H\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_i \psi_k \rangle \quad 3.6$$

$$- 4 \langle H\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_k \psi_j \rangle \quad 3.7$$

$$+ 4 \langle H\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k | \psi_k \psi_i \rangle \Big] \quad 3.8$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$+ \sum_{i,j=1}^{n} \quad 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2.1$$

$$- \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2.2$$

$$+ 8 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2.3$$

$$- 4 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2.4$$

$$+ 4 \left\langle H\psi_i \middle| \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle H\psi_j \middle| \psi_j \right\rangle \qquad 2.5$$

$$- 2 \left\langle H\psi_i \middle| \psi_j \right\rangle^2 \qquad 2.6$$

$$- 4 \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2.7$$

$$+ 2 \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2.8$$

$$+ \sum_{i=1}^{n} \quad 2 \left\langle H\psi_i \middle| H\psi_i \right\rangle \qquad 1.1$$

$$- 4 \lambda^* \cdot \left\langle H\psi_i \middle| \psi_i \right\rangle \qquad 1.2$$

$$+ \lambda^{*2} \quad ,$$

wieder unter den Nebenbedingungen, daß für alle i,j

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij} \quad \text{bleibt.}$$

Die Nebenbedingungen werden mit Hilfe von Lagrangemultiplikatoren $-2\chi_{ij}$ mit F^2 zu einem neuen Funktional

$$\Phi = F^2 - 2 \sum_{ij} \chi_{ij} \cdot \left(\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle - \delta_{ij} \right)$$

vereinigt. Wie bei der Minimierung von $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ können die ψ_i so gewählt werden, daß die χ_{ij} für $i \neq j$ Null werden.

Zur Bildung von $\delta\Phi$ werden in allen Teilsummen nacheinander alle Orbitale $\psi_i, \psi_j, \ldots$ variiert. Dabei ist - anders als bei der Minimierung von $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ - nicht mehr damit zu rechnen, daß die durch Variation derselben Teilsumme an verschiedenen Orbitalen erhaltenen Glieder in jedem Fall gleich sind.

So entstehen aus 4.2 durch Variation der ψ die Summen

$$\sum_{ijkl} -4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad 4.2a$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \delta\psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad b$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \delta\psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad c$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \delta\psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad d$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \delta\psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad e$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \delta\psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \psi_l \right\rangle \qquad f$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \delta\psi_k \psi_l \right\rangle \qquad g$$

$$-4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \psi_k \psi_l \middle| \psi_k \delta\psi_l \right\rangle . \qquad h$$

Durch Umnumerieren lassen sich die Summanden von 4.2b in die von 4.2a überführen; 4.2d läßt sich mit 4.2c zusammenfassen (aber nicht mit 4.2a), 4.2f mit e, h mit g.

Sofern die Produkte reell sind, lassen sich ferner e und f mit a und b zusammenfassen, ebenso g und h mit c und d; im Fall komplexer Produkte ergeben sie jeweils das konjugiert Komplexe.

Dagegen ist bei den Summen, die durch Variation von 2.3 und 2.4 entstehen, i.a. nicht nur

$$\sum_{ij} \left\langle H_1 \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \neq \sum_{ij} \left\langle H_1 \psi_i \delta\psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad \text{und}$$

$$\sum_{ij} \left\langle H_1 \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \neq \sum_{ij} \left\langle H_1 \psi_i \delta\psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \quad ,$$

sondern auch beispielsweise

$$\sum_{ij} \langle H_1 \delta\psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}} \psi_i\psi_j \rangle \neq \sum_{ij} \langle H_1 \psi_i\psi_j | \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j \rangle ,$$

weil der Einelektronenoperator H_1 gegenüber nichtseparierbaren Funktionen der Koordinaten zweier Elektronen, wie $\psi_i(1)\psi_j(2)/r_{12}$, nicht mehr symmetrisch ist. (Symmetrisch gegenüber solchen Funktionen ist erst wieder die Summe von H_1 und H_2.)

Numeriert man alle bei der Variation erhaltenen Summen so um, daß das jeweils variierte Orbital ψ_i heißt, ergibt sich (wieder unter der Voraussetzung, daß die Produkte reell sind) $\delta\Phi$ zu

$$\sum_{i,j,k,l=1}^{n} \Big[32 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_i\psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_k\psi_l \rangle \quad (4.1)$$

$$- 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_j\psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_k\psi_l \rangle \quad (4.2)$$

$$- 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_i\psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_k \rangle$$

$$- 32 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_i\psi_l \rangle \quad (4.3)$$

$$- 32 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_i\psi_k \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_j\psi_l \rangle$$

$$+ 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_j\psi_l \rangle \quad (4.4)$$

$$+ 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_j\psi_k \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_i\psi_l \rangle$$

$$+ 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_j \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_i \rangle$$

$$+ 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_i\psi_k \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_j \rangle$$

$$+ 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_j\psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_k \rangle \quad (4.5)$$

$$+ 16 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_l \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_i\psi_j \rangle \quad (4.6)$$

$$- 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_i \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_j \rangle \quad (4.7)$$

$$- 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_j\psi_k \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_l\psi_i \rangle$$

$$- 8 \langle \tfrac{1}{r_{12}} \delta\psi_i\psi_j | \psi_k\psi_l \rangle \cdot \langle \tfrac{1}{r_{34}} \psi_k\psi_l | \psi_j\psi_i \rangle \quad (4.8)$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$+ \sum_{i,j,k=1}^{n} \sum \sum$$

$$32 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \right\rangle \quad \text{aus } 3.1$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i \psi_k \right\rangle \quad 3.2$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_k \psi_j \right\rangle$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_j \psi_i \right\rangle \quad 3.3$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_i \psi_j \right\rangle \quad 3.4$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k \psi_i \right\rangle$$

$$+ 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_i \psi_k \right\rangle \quad 3.1$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_i \psi_j \psi_k \right\rangle \quad 3.2$$

$$- 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_i \psi_j \right\rangle \quad 3.3$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \psi_k \middle| \frac{1}{r_{23}} \psi_k \psi_j \psi_i \right\rangle \quad 3.4$$

$$+ 16 \langle H\delta\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_j \psi_k \right\rangle \quad 3.5$$

$$- 16 \langle H\delta\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_i \psi_k \right\rangle \quad 3.6$$

$$- 8 \langle H\delta\psi_i | \psi_i \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_k \psi_j \right\rangle \quad 3.7$$

$$+ 8 \langle \bar{H}\delta\psi_i | \psi_j \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \psi_j \psi_k \middle| \psi_k \psi_i \right\rangle \quad 3.8$$

$$+ 32 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_k \rangle \quad 3.5$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_k \psi_j \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_i \rangle \quad 3.6$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_k \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_j \rangle$$

$$- 16 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_k \rangle \quad 3.7$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_k \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_i \rangle \quad 3.8$$

$$+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_k \psi_i \right\rangle \cdot \langle H\psi_k | \psi_j \rangle$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$+ \sum_{i,j=1}^{n} \sum \quad 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2 \cdot 1$$

$$- \quad 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2 \cdot 2$$

$$+ \quad 8 \left\langle H_1 \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2 \cdot 3$$

$$+ \quad 8 \left\langle H_1 \psi_j \delta\psi_i \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle$$

$$+ \quad 8 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \right\rangle$$

$$+ \quad 8 \left\langle H_1 \psi_j \psi_i \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \right\rangle$$

$$- \quad 4 \left\langle H_1 \delta\psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2 \cdot 4$$

$$- \quad 4 \left\langle H_1 \psi_j \delta\psi_i \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \psi_i \right\rangle$$

$$- \quad 4 \left\langle H_1 \psi_i \psi_j \middle| \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \right\rangle$$

$$- \quad 4 \left\langle H_1 \psi_j \psi_i \middle| \frac{1}{r_{12}} \psi_j \delta\psi_i \right\rangle$$

$$+ 16 \left\langle H\delta\psi_i \middle| \psi_i \right\rangle \cdot \left\langle H\psi_j \middle| \psi_j \right\rangle \qquad 2 \cdot 5$$

$$- \quad 8 \left\langle H\delta\psi_i \middle| \psi_j \right\rangle \cdot \left\langle H\psi_j \middle| \psi_i \right\rangle \qquad 2 \cdot 6$$

$$- 16 \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_i \psi_j \right\rangle \qquad 2 \cdot 7$$

$$+ \quad 8 \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \delta\psi_i \psi_j \middle| \psi_j \psi_i \right\rangle \qquad 2 \cdot 8$$

$$\sum_{i=1}^{n} \quad 4 \left\langle H\delta\psi_i \middle| H\psi_i \right\rangle \qquad 1 \cdot 1$$

$$- \quad 8 \lambda^* \cdot \left\langle H\delta\psi_i \middle| \psi_i \right\rangle \qquad 1 \cdot 2$$

$$- \quad 4 \chi_i \cdot \left\langle \delta\psi_i \middle| \psi_i \right\rangle \quad .$$

Am gesuchten Minimum des Fehlerquadrats muß dieser Ausdruck für jede Variation $\delta\psi_i$ jedes Orbitals ψ_i Null werden.

Damit ließe sich aus der Bedingung $\delta\Phi = 0$ analog zu den Hartree - Fock - Gleichungen ein Satz von Gleichungen

$$Q\,\psi_i = \chi_i \cdot \psi_i$$

gewinnen. Der Operator Q enthielte, außer den von den ψ unabhängigen Gliedern $H^2 - 2\lambda^* \cdot H$, Einfach-, Doppel- und Dreifachsummen von Wechselwirkungsoperatoren, die analog zu den Coulomb- und Austauschoperatoren über die inneren Produkte zu definieren wären, aus denen sich $\delta\Phi$ zusammensetzt.

Setzt man statt dessen die Orbitale als Linearkombinationen aus einer Basis von m vorgegebenen Funktionen an, erhält man eine der Roothaan - Gleichung entsprechende Matrixgleichung.

Hierzu setzt man zunächst

$$\psi_i = \sum_{i_1=1} c_{i,i_1} \cdot \phi_{i_1}$$

in $\delta\Phi$ ein und erhält so die Zwölffachsumme

$$\delta\Phi = 4 \sum_{i,j,k,l=1}^{n} \sum_{i_1,j_1,k_1,l_1=1}^{m} \sum_{i_2,j_2,k_2,l_2=1}^{m} dc_{i,i_1} c_{i,i_2} \cdot c_{j,j_1} c_{j,j_2} \cdot c_{k,k_1} c_{k,k_2} \cdot c_{l,l_1} c_{l,l_2}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\ -4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\ -4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{k_2} \right\rangle \end{array} \right.$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$
\left\{
\begin{aligned}
&- 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\
&- 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{l_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{l_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&- 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&- 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{l_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
&- 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{l_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle
\end{aligned}
\right.
$$

$$
+ 4 \sum_{i,j,k=1}^{n} \sum_{i_1,j_1,k_1=1}^{m} \sum_{i_2,j_2,k_2=1}^{m}
$$

$$
dc_{i,i_1} \cdot c_{i,i_2} \cdot c_{j,j_1} c_{j,j_2} \cdot c_{k,k_1} c_{k,k_2}
$$

$$
\times
\left\{
\begin{aligned}
&\quad 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle
\end{aligned}
\right.
$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$
\left\{
\begin{aligned}
&+ 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
&+ 4 \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 2 \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
&+ 8 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle \\
&- 4 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \\
&+ 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{k_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle
\end{aligned}
\right.
$$

$$
+ 4 \sum_{i,j=1}^{n} \sum_{i_1,j_1=1}^{m} \sum_{i_2,j_2=1}^{m}
$$

$$
dc_{i,i_1} \cdot c_{i,i_2} \cdot c_{j,j_1} \cdot c_{j,j_2}
$$

$$
\times \left\{
\begin{aligned}
&2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
&- \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle
\end{aligned}
\right.
$$

- Fortsetzung nächste Seite -

$$
\left\{
\begin{aligned}
&+ 2 \langle H_1 \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
&+ 2 \langle H_1 \phi_{j_1} \phi_{i_1} | \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \\
&+ 2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | H_1 \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
&+ 2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} | H_1 \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \\
&- \langle H_1 \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \\
&- \langle H_1 \phi_{j_1} \phi_{i_1} | \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
&- \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | H_1 \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \\
&- \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} | H_1 \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
&+ 4 \langle H \phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle \cdot \langle H \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \rangle \\
&- 2 \langle H \phi_{i_1} | \phi_{j_2} \rangle \cdot \langle H \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \rangle \\
&- 4 \lambda^* \cdot \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
&+ 2 \lambda^* \cdot \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle
\end{aligned}
\right.
$$

$$
+ \; 4 \sum_{i=1}^{n} \sum_{i_1=1}^{m} \sum_{i_2=1}^{m} dc_{i,i_1} \cdot c_{i,i_2}
$$

$$
\times \left\{
\begin{aligned}
&\langle H \phi_{i_1} | H \phi_{i_2} \rangle \\
&- 2 \lambda^* \cdot \langle H \phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle \\
&- \chi_i \cdot \langle \phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle \quad .
\end{aligned}
\right.
$$

Damit $\delta\Phi$ für jede infinitesimale Änderung jedes c_{i,i_1} Null wird, muß für jedes i und jedes i_1 gelten:

$$\sum_{i_2=1}^{m} Q_{i_1,i_2} \cdot c_{i,i_2} = \chi_i \cdot \sum_{i_2=1}^{m} S_{i_1,i_2} \cdot c_{i,i_2}$$

mit $S_{i_1,i_2} = \langle \phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle$ und

$$Q_{i_1,i_2} = Q^{(1)}_{i_1,i_2} + Q^{(2)}_{i_1,i_2} + Q^{(3)}_{i_1,i_2} + Q^{(4)}_{i_1,i_2} ;$$

dabei berechnen sich die Summanden von Q, wenn man wieder

$$2 \sum_{i=1}^{n} c_{i,i_1} \cdot c_{i,i_2} =: P_{i_1,i_2}$$ zusammenfaßt, zu

$$Q^{(4)}_{i_1,i_2} = \sum_{j_1,k_1,l_1=1}^{m} \sum_{j_2,k_2,l_2=1}^{m} P_{j_1,j_2} \cdot P_{k_1,k_2} \cdot P_{l_1,l_2}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l}
\quad \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{k_2} \phi_{l_2} \rangle \\
- 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{k_2} \phi_{l_2} \rangle \\
- 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{k_2} \rangle \\
\quad - \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{j_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{i_2} \phi_{l_2} \rangle \\
\quad - \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \phi_{k_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{j_2} \phi_{l_2} \rangle \\
+ 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{i_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{j_2} \phi_{l_2} \rangle \\
+ 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \phi_{k_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{i_2} \phi_{l_2} \rangle \\
+ 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{j_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{i_2} \rangle \\
+ 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{i_2} \phi_{k_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{j_2} \rangle \\
+ 1/4 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{k_2} \rangle \\
+ 1/2 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{l_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{i_2} \phi_{j_2} \rangle \\
- 1/4 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{i_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{j_2} \rangle \\
- 1/4 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{j_2} \phi_{k_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{l_2} \phi_{i_2} \rangle \\
- 1/4 \langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} | \phi_{k_2} \phi_{l_2} \rangle \cdot \langle \frac{1}{r_{34}} \phi_{k_1} \phi_{l_1} | \phi_{j_2} \phi_{i_2} \rangle ;
\end{array} \right.$$

$$Q^{(3)}_{i_1,i_2} = \sum_{j_1,k_1=1}^{m} \sum_{j_2,k_2=1}^{m} P_{j_1,j_2} \cdot P_{k_1,k_2}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l}
\quad 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
+ 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
+ 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
\\
\quad + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
- 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
+ 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{k_2} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
\\
\quad + \langle H\phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
\quad - \langle H\phi_{i_1} | \phi_{j_2} \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \\
- 1/2 \langle H\phi_{i_1} | \phi_{i_2} \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\
+ 1/2 \langle H\phi_{i_1} | \phi_{j_2} \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\
\\
\quad + 2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{k_2} \rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{i_2} \rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{j_2} \rangle \\
\quad - \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{k_2} \rangle \\
+ 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{i_2} \rangle \\
+ 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{k_2} \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \langle H\phi_{k_1} | \phi_{j_2} \rangle \quad ;
\end{array} \right.$$

$$Q^{(2)}_{i_1,i_2} = \sum_{j_1=1}^{m} \sum_{j_2=1}^{m} P_{j_1,j_2} \cdot$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ - 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\ + \left\langle H_1 \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ + \left\langle H_1 \phi_{j_1} \phi_{i_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\ + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| H_1 \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \middle| H_1 \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\ - 1/2 \left\langle H_1 \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\ - 1/2 \left\langle H_1 \phi_{j_1} \phi_{i_1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ - 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| H_1 \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \\ - 1/2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{j_1} \phi_{i_1} \middle| H_1 \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ + 2 \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle \\ - \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{j_2} \right\rangle \cdot \left\langle H\phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle \\ - 2 \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{i_2} \phi_{j_2} \right\rangle \\ + \lambda^* \cdot \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \middle| \phi_{j_2} \phi_{i_2} \right\rangle \end{array} \right.$$

und $Q^{(1)}_{i_1,i_2} = \left\langle H\phi_{i_1} \middle| H\phi_{i_2} \right\rangle - 2 \lambda^* \cdot \left\langle H\phi_{i_1} \middle| \phi_{i_2} \right\rangle .$

Die Gleichung

$$\sum_{i_2=1}^{m} Q_{i_1,i_2} \cdot c_{i,i_2} = X_i \cdot \sum_{i_2=1}^{m} S_{i_1,i_2} \cdot c_{i,i_2}$$

läßt sich als i_1 - te Zeile einer Matrixgleichung auffassen.

Die Koeffizientenvektoren $\vec{c}_i$ der gesuchten Orbitale ergeben sich also - analog zu den Roothaan - Gleichungen - als Lösungsvektoren der Gleichung

$$Q\,\vec{c}_i = \chi_i \cdot S\,\vec{c}_i \,.$$

Für die Eigenwerte χ_i gilt:

$$\chi_i = \langle Q\vec{c}_i | \vec{c}_i \rangle \qquad (\text{da } \langle S\vec{c}_i | \vec{c}_i \rangle = \|\psi_i\|^2 = 1 \text{ ist})$$

$$= \sum_{i_1,i_2=1}^{m} c_{i,i_1} c_{i,i_2} \cdot \left(Q^{(4)}_{i_1,i_2} + Q^{(3)}_{i_1,i_2} + Q^{(2)}_{i_1,i_2} + Q^{(1)}_{i_1,i_2}\right).$$

Das Fehlerquadrat einer aus solchen Orbitalen gebildeten Slaterdeterminante beträgt hingegen

$$F^2 = 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{i_1,i_2=1}^{m} c_{i,i_1} c_{i,i_2} \times \left\{ \frac{1}{4} Q^{(4)}_{i_1,i_2} + \frac{1}{3} Q^{(3)}_{i_1,i_2} + \frac{1}{2} Q^{(2)}_{i_1,i_2} + Q^{(1)}_{i_1,i_2} \right\} + \lambda^{*2}$$

$$= \sum_{i_1,i_2=1}^{m} P_{i_1,i_2} \cdot \left\{ \frac{1}{4} Q^{(4)}_{i_1,i_2} + \frac{1}{3} Q^{(3)}_{i_1,i_2} + \frac{1}{2} Q^{(2)}_{i_1,i_2} + Q^{(1)}_{i_1,i_2} \right\} + \lambda^{*2} \,.$$

Ähnlich wie der Energieerwartungswert beim Hartree - Fock - Verfahren setzt sich also auch das Fehlerquadrat nicht einfach aus den χ_i der besetzten Orbitale (den Eigenwerten von Q) zusammen. Dies rührt daher, daß der Operator Q - ähnlich wie F - aus einem Variationsvorgang hervorgegangen ist, bei dem die Glieder des Funktionals, die bzgl. der Orbitale vierten, sechsten und achten Grades sind, im Vergleich zu den Summanden zweiten Grades doppelt, drei- und vierfach eingehen.

Vergleich der Fehlerminimierungsprozedur mit dem Hartree - Fock - Verfahren

Im Unterschied zum Hartree - Fock - Verfahren beinhaltet das entsprechende Fehlerminimierungsverfahren eine zweistufige Iteration.

Vorzugeben ist außer einem Startwert λ_0^* auch - wie beim Hartree - Fock - Verfahren - eine Startfunktion Ψ (zweckmäßig in Form der Dichtematrix P). Als Startfunktion kann etwa die Hartree - Fock - Funktion gewählt werden.

In einer inneren Iterationsschleife wird nun die Funktion Ψ gesucht, die das kleinste Fehlerquadrat zu dem gegebenen λ_0^* ergibt:

- man berechnet aus λ_0^* und der gegebenen Dichtematrix P die Matrix Q,
- löst die Eigenwertgleichung $Q \vec{c}_i = \chi_i \cdot S \vec{c}_i$,
- besetzt die n Orbitale mit den kleinsten χ_i und berechnet für diese Besetzung die neue Dichtematrix P

usw. - bis die Funktion Ψ und das Fehlerquadrat $F^2(\Psi, \lambda_0^*)$ die gewünschte Selbstkonsistenz erreicht haben. In dieser inneren Iterationsschleife wird also nur Selbstkonsistenz des Fehlerquadrats zum jeweils vorgegebenen λ_i^* erzielt.

In der äußeren Iterationsschleife wird aus der so erhaltenen Funktion Ψ der Energiewert $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ berechnet. Mit diesem Wert als neuem λ_1^* wird die innere Iterationsprozedur - Minimierung des Fehlerquadrats zu diesem λ_1^* - von vorn begonnen usw. - bis auch zwischen dem eingesetzten λ_i^* und dem neuen $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ der gewünschte Grad an Selbstkonsistenz erreicht ist.

Das in jedem Schritt der inneren Iterationsprozedur erreichte Fehlerquadrat läßt sich, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, gleichzeitig mit der Matrix Q berechnen.

IV Betrachtung der inneren Produkte, die bei der Fehlerminimierung entstehen

Zusätzlich zu den vom Hartree - Fock - Verfahren bekannten inneren Produkten

$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \quad ,$$

$$\langle H\phi_1 | \phi_2 \rangle$$

und $$\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1 \phi_2 | \phi_3 \phi_4 \rangle$$

treten bei der Fehlerminimierung folgende neue Typen von Produkten auf:

$$\langle H\phi_1 | H\phi_2 \rangle \quad ,$$

$$\langle H_1 \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} \phi_3 \phi_4 \rangle \quad ,$$

$$\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} \phi_3 \phi_4 \rangle$$

und $$\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1 \phi_2 \phi_3 | \frac{1}{r_{23}} \phi_4 \phi_5 \phi_6 \rangle \quad .$$

Im folgenden sollen die Integrale betrachtet werden, die bei atomaren Systemen aus diesen Produkten entstehen.

Als Elektronenkoordinaten bieten sich für solche Systeme Kugelkoordinaten r, θ, φ an, mit dem - unbeweglich gedachten - Atomkern im Ursprung.

Das Volumenelement in diesem Koordinatensystem ist

$$d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2 \cdot \ldots$$

mit $d\tau_i = r_i^2 \, dr_i \, d\varphi_i \, d\cos\theta_i$.

Die Basisfunktionen ϕ (r, θ, φ) werden zweckmäßig angesetzt als

$$\phi = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \; ;$$

dabei sind die R_{nl} reellwertige Funktionen von r mit

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) \cdot r^2 dr = 1 \; ,$$

und die Y_{lm} sind Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$$

($P_l^{|m|}$: assoziierte Legendrefunktion) .

Die für $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ und $\langle H\Psi|H\Psi\rangle$ benötigten Produkte so angesetzter Funktionen sind reell.

1. Produkte $\langle H\phi_1|\phi_2\rangle$ und $\langle H\phi_1|H\phi_2\rangle$

Der Einelektronenoperator H ist für Atome mit der Kernladung Z

$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$, bezogen auf die Koordinaten des Elektrons, auf die er einwirken soll.

∇^2 ist in Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left\{ r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right\} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left\{ \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right\}$$

$$+ \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \qquad [20])$$

oder, wenn man $\cos\theta$ statt θ als Variable verwendet:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left\{ r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right\} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial\cos\theta}\left\{ \sin^2\theta \frac{\partial}{\partial\cos\theta}\right\}$$

$$+ \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{(1-\cos^2\theta)\frac{\partial^2}{\partial \cos^2\theta} - 2\cos\theta\frac{\partial}{\partial\cos\theta}\right\}$$

$$+ \frac{1}{r^2(1-\cos^2\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad .$$

Für Basisfunktionen ϕ, die in der beschriebenen Weise aus Radialteil und Kugelflächenfunktion angesetzt sind, ist

$$\partial^2\phi / \partial\varphi^2 = -m^2 \cdot \phi \ ;$$

damit lassen sich die winkelabhängigen Summanden von $H\phi$ aufgrund der Differentialgleichung für die assoziierten Legendrefunktionen zusammenfassen:

$$(1-\cos^2\theta)\frac{\partial^2}{\partial\cos^2\theta} P_l^{|m|}(\cos\theta) - 2\cos\theta\frac{\partial}{\partial\cos\theta} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$- \frac{m^2}{1-\cos^2\theta} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$= -l\cdot(l+1)\, P_l^{|m|}(\cos\theta) .$$

Für solche Funktionen ϕ ist damit

$$\nabla^2\phi = \phi_{rr} + \frac{2}{r}\cdot\phi_r - \frac{1}{r^2}\, l\cdot(l+1)\cdot\phi \quad \text{und}$$

$$H\phi = -\frac{1}{2}\phi_{rr} - \frac{1}{r}\phi_r - \frac{Z}{r}\phi + \frac{1}{2r^2} l\cdot(l+1)\,\phi \ .$$

Mit Basisfunktionen der gebräuchlichen Typen

$$r^\nu\cdot e^{-\alpha_1 r} \quad \text{oder} \quad r^\nu\cdot e^{-\beta_1 r^2} \qquad (\text{mit } \nu \geq 1)$$

entstehen aus Produkten $\langle H\phi_1 | H\phi_2\rangle$, ebenso wie aus Produkten $\langle H\phi_1 | \phi_2\rangle$ und $\langle\phi_1|\phi_2\rangle$, nur Integrale der Form

$$\int_0^\infty r^N\cdot e^{-(\alpha_1+\alpha_2)r}\, dr$$

bzw. $$\int_0^\infty r^N\, e^{-(\beta_1+\beta_2)r^2}\, dr \ .$$

N kann dabei nicht negativ werden, weil das Volumenelement zwei r - Potenzen liefert und das Glied $\frac{1}{2r^2}\, l(l+1)\cdot\phi$ erst für $l \geq 1$ von Null verschieden ist und dann nach dem Ansatz auch ν mindestens 1 sein muß.

Produkte $\langle H\phi_1 | H\phi_2\rangle$ ergeben also Integrale der gleichen Art wie die Produkte $\langle H\phi_1 | \phi_2\rangle$ und $\langle \phi_1 | \phi_2\rangle$. Insbesondere werden auch Produkte $\langle H\phi_1 | H\phi_2\rangle$ Null, wenn sich ϕ_1 und ϕ_2 in den Nebenquantenzahlen l oder m unterscheiden.

2. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \phi_3\phi_4\rangle$ und $\langle \frac{H_1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \phi_3\phi_4\rangle$

Der Operator $1/r_{12}$ läßt sich in eine Reihe von Kugelflächenfunktionen entwickeln [21] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_{12}=0}^{\infty} \sum_{m_{12}=-l_{12}}^{l_{12}} \frac{(l_{12}-|m_{12}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)!} \cdot r_{<_{12}}^{l_{12}} \cdot r_{>_{12}}^{-l_{12}-1}$$

$$\cdot\, e^{im_{12}(\varphi_1-\varphi_2)} \cdot P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_1) \cdot P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_2)$$

$$\text{mit } r_{<_{12}} = \min(r_1, r_2),$$

$$r_{>_{12}} = \max(r_1, r_2).$$

Damit zerfallen Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \phi_3\phi_4\rangle$ in eine Doppelsumme:

$$\langle \tfrac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \phi_3\phi_4\rangle =$$

$$\sqrt{\frac{(2l_1+1)(l_1-|m_1|)!\cdot\ \ldots\ \cdot(2l_4+1)(l_4-|m_4|)!}{16\,(l_1+|m_1|)!\cdot(l_2+|m_2|)!\cdot\ \ldots\ \cdot(l_4+|m_4|)!}}$$

$$\times \sum_{l_{12}} \sum_{m_{12}} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R_1R_3(r_1)\cdot R_2R_4(r_2)\cdot r_{<_{12}}^{l_{12}}\, r_{>_{12}}^{-l_{12}-1}\cdot r_1^2 r_2^2\, dr_1 dr_2$$

$$\times \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(m_3-m_{12}-m_1)\varphi_1} d\varphi_1 \times \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(m_4+m_{12}-m_2)\varphi_2} d\varphi_2$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)!} \int_{-1}^{1} P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_3}^{|m_3|}\, d\cos\theta_1 \int_{-1}^{1} P_{l_2}^{|m_2|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_4}^{|m_4|}\, d\cos\theta_2$$

Von dieser unendlichen Summe ist jedoch höchstens eine endliche Anzahl Glieder verschieden von Null.

Damit die Integrale über $d\varphi$ nicht Null werden, muß gelten

$$m_3 - m_{12} - m_1 = 0$$

$$\text{und} \quad m_4 + m_{12} - m_2 = 0 .$$

Das ist nur möglich, wenn $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ ist
- alle Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1 \phi_2 | \phi_3 \phi_4 \rangle$, für die das nicht gilt, werden also Null.

In Produkten mit $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ bleibt von der Summe über m_{12} nur der Summand mit

$$m_{12} = m_3 - m_1 \quad (= m_2 - m_4)$$

übrig.

Die Integrale über $d\theta_1$ und $d\theta_2$ wiederum werden höchstens für endlich viele Werte von l_{12} verschieden von Null.

Integrale $\int_{-1}^{1} P_k^{|t|} P_l^{|u|} P_m^{|v|}(x)\, dx$ mit $t+u+v = 0$

sind nach der "n-Ecks-Regel" (von G a u n t [22] für Dreierprodukte von Legendrefunktionen bewiesen) Null, wenn einer der unteren Indizes (k, l oder m) größer ist als die Summe der übrigen.

Ist die Summe der unteren Indizes ungerade, wird der Integrand antisymmetrisch, und das Integral verschwindet ebenfalls.

Es tragen also nur die l_{12} zur Summe bei, für die gilt

$$|l_1 - l_3| \leq l_{12} \leq l_1 + l_3$$

$$\text{und} \quad |l_2 - l_4| \leq l_{12} \leq l_2 + l_4$$

$$\text{und} \quad l_1 + l_{12} + l_3 \text{ und } l_2 + l_{12} + l_4 \text{ sind gerade.}$$

l_{12} muß also nur in Zweierschritten von

$$\max (|l_1 - l_3|, |l_2 - l_4|)$$

$$\text{bis} \quad \min (l_1 + l_3, l_2 + l_4) \qquad \text{laufen.}$$

Damit ist

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 \middle| \phi_3\phi_4 \right\rangle =$$

$$\sqrt{\frac{(2l_1+1)(l_1-|m_1|)!\cdot \ldots \cdot(2l_4+1)(l_4-|m_4|)!}{16\ (l_1+|m_1|)!\cdot(l_2+|m_2|)!\cdot \ldots \cdot (l_4+|m_4|)!}}$$

$$\times \sum_{l_{12}} \iint_{0\,0}^{\infty\infty} R_1R_3(r_1)\cdot R_2R_4(r_2)\cdot r_<^{l_{12}}\, r_>^{-l_{12}-1}\cdot r_1^2 r_2^2\ dr_1 dr_2$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)!} \int_{-1}^{1} P_{l_1}^{|m_1|}\, P_{l_{12}}^{|m_{12}|}\, P_{l_3}^{|m_3|}\, d\cos\theta_1 \int_{-1}^{1} P_{l_2}^{|m_2|}\, P_{l_{12}}^{|m_{12}|}\, P_{l_4}^{|m_4|}\, d\cos\theta_2$$

mit l_{12} von max $(|l_1-l_3|, |l_2-l_4|)$ in Zweierschritten bis
min $(l_1+l_3,\ l_2+l_4)$

(falls max $(|l_1-l_3|, |l_2-l_4|)$ größer ist als
min $(l_1+l_3,\ l_2+l_4)$, ist das Integral Null)

und $m_{12} = m_3 - m_1$.

Produkte $\left\langle \frac{H_1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 \middle| \phi_3\phi_4 \right\rangle$ lassen sich genauso zerlegen, wobei lediglich an die Stelle von $R_1(r_1)$ - des Radialteils der Funktion, auf die der Operator H_1 wirkt - die Summe

$$-\frac{1}{2}R_1'' - \frac{1}{r_1}R_1' - \frac{Z}{r_1}R_1 + \frac{1}{2r_1^2}\, l_1(l_1+1)\cdot R_1 \qquad \text{tritt.}$$

Mit Radialfunktionen R, deren Ableitungen R′, R″ nicht zu neuen Funktionentypen führen - also etwa mit Slater- oder Gaussfunktionen - entstehen also auch hier keine neuartigen Integrale.

Auf die Unsymmetrie des Operators $\frac{H_1}{r_{12}}$ wurde bereits hingewiesen.

3. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6 \rangle$

Wenn man die Reihenentwicklungen für $1/r_{12}$ und $1/r_{23}$ miteinander multipliziert, entsteht aus Produkten $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6 \rangle$ eine Vierfachsumme:

$$\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6 \rangle =$$

$$\sqrt{\frac{(2l_1+1)(l_1-|m_1|)! \cdot \ldots \cdot (2l_6+1)(l_6-|m_6|)!}{64 \cdot (l_1+|m_1|)! \cdot (l_2+|m_2|)! \cdot \ldots \cdot (l_6+|m_6|)!}}$$

$$\times \sum_{l_{12}} \sum_{m_{12}} \sum_{l_{23}} \sum_{m_{23}}$$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty R_1R_4(r_1) \cdot R_2R_5(r_2) \cdot R_3R_6(r_3) \cdot \frac{r_{<12}^{l_{12}} \cdot r_{<23}^{l_{23}}}{r_{>12}^{l_{12}+1} \cdot r_{>23}^{l_{23}+1}}$$

$$\times r_1^2 r_2^2 r_3^2 \, dr_1 dr_2 dr_3$$

$$\times \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} e^{i(m_4-m_1-m_{12})\varphi_1} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} e^{i(m_6-m_3-m_{23})\varphi_3} d\varphi_3$$

$$\times \int_0^{2\pi} e^{i(m_5+m_{12}+m_{23}-m_2)\varphi_2} \, d\varphi_2$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)! \cdot (l_{23}-|m_{23}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)! \cdot (l_{23}+|M_{23}|)!} \int_1^1 P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_4}^{|m_4|} (\cos\theta_1) \, d\cos\theta_1$$

$$\times \int_1^1 P_{l_2}^{|m_2|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_{23}}^{|m_{23}|} P_{l_5}^{|m_5|} (\cos\theta_2) \, d\cos\theta_2$$

$$\times \int_1^1 P_{l_3}^{|m_3|} P_{l_{23}}^{|m_{23}|} P_{l_6}^{|m_6|} (\cos\theta_3) \, d\cos\theta_3$$

mit l_{12} und l_{23} von 0 bis ∞,
m_{12} von $-l_{12}$ bis l_{12} und
m_{23} von $-l_{23}$ bis l_{23}

und $\quad r_{<_{12}} = \min(r_1, r_2), \quad r_{<_{23}} = \min(r_2, r_3),$

$\quad r_{>_{12}} = \max(r_1, r_2), \quad r_{>_{23}} = \max(r_2, r_3).$

Auch hier werden von der unendlichen Summe höchstens endlich viele Summanden verschieden von Null.

Damit die Integrale über $d\varphi_1$, $d\varphi_2$ und $d\varphi_3$ nicht Null werden, muß gelten:

$$m_4 - m_1 - m_{12} = 0 \Rightarrow m_{12} = m_4 - m_1,$$

$$m_6 - m_3 - m_{23} = 0 \Rightarrow m_{23} = m_6 - m_3$$

und schließlich

$$m_5 + m_{12} + m_{23} - m_2 = 0,$$

was mit $m_{12} = m_4 - m_1$ und $m_{23} = m_6 - m_3$ nur möglich ist, wenn gilt:

$$m_1 + m_2 + m_3 = m_4 + m_5 + m_6 .$$

Damit die Integrale über $d\theta_1$ und $d\theta_3$ verschieden von Null werden, muß nach der "Dreiecksregel" gelten:

$$|l_1 - l_4| \le l_{12} \le l_1 + l_4, \quad l_1 + l_{12} + l_4 \text{ gerade}$$

$$|l_3 - l_6| \le l_{23} \le l_3 + l_6, \quad l_3 + l_{23} + l_6 \text{ gerade.}$$

Für Integrale von Viererprodukten von Legendrefunktionen gilt eine der Dreiecksregel analoge Regel (s. Anhang): auch Integrale

$$\int_{-1}^{1} P_k^{|t|} P_l^{|u|} P_m^{|v|} P_n^{|w|}(x)\, dx \quad \text{mit } t+u+v+w = 0$$

werden Null, wenn einer der unteren Indizes größer wird als die Summe der übrigen. Ferner werden auch diese Integrale Null, wenn die Summe der unteren Indizes ungerade ist.

Daraus folgen als zusätzliche Einschränkungen für l_{12} und l_{23}:

$$l_{12} + l_{23} \geq |l_2 - l_5|, \quad |l_{12} - l_{23}| \leq l_2 + l_5 \quad \text{und}$$

$l_2 + l_5 + l_{12} + l_{23}$ ist gerade.

Die Summen der unteren Indizes können genau dann in allen drei Integralen über $d\theta_1$, $d\theta_2$ und $d\theta_3$ gleichzeitig gerade werden, wenn $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6$ gerade ist - im anderen Fall wird also das gesamte Produkt Null.

Von Null verschieden sind also von den Produkten $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6 \rangle$ nur die mit $m_1 + m_2 + m_3 = m_4 + m_5 + m_6$ und geradem $(l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6)$. Für sie gilt:

$$\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6 \rangle =$$

$$\sqrt{\frac{(2l_1+1)(l_1-|m_1|)! \cdot \ldots \cdot (2l_6+1)(l_6-|m_6|)!}{64 \cdot (l_1+|m_1|)! \cdot (l_2+|m_2|)! \cdot \ldots \cdot (l_6+|m_6|)!}}$$

$$\times \sum_{l_{12}} \sum_{l_{23}}$$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty R_1R_4(r_1) \cdot R_2R_5(r_2) \cdot R_3R_6(r_3) \cdot \frac{r_{<12}^{l_{12}} \cdot r_{<23}^{l_{23}}}{r_{>12}^{l_{12}+1} \cdot r_{>23}^{l_{23}+1}}$$

$$\times r_1^2 r_2^2 r_3^2 \, dr_1 dr_2 dr_3$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)! \cdot (l_{23}-|m_{23}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)! \cdot (l_{23}+|M_{23}|)!} \int_{-1}^{1} P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_4}^{|m_4|} (\cos\theta_1) \, d\cos\theta_1$$

$$\times \int_{-1}^{1} P_{l_2}^{|m_2|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l_{23}}^{|m_{23}|} P_{l_5}^{|m_5|} (\cos\theta_2) \, d\cos\theta_2$$

$$\times \int_{-1}^{1} P_{l_3}^{|m_3|} P_{l_{23}}^{|m_{23}|} P_{l_6}^{|m_6|} (\cos\theta_3) \, d\cos\theta_3$$

mit $m_{12} = m_4 - m_1$,

$m_{23} = m_6 - m_3$,

l_{12} von $|l_1 - l_4|$ bis $l_1 + l_4$,

l_{23} von $|l_3 - l_6|$ bis $l_3 + l_6$,

wobei zusätzlich die Glieder übersprungen werden können, bei denen $l_{12} + l_{23} < |l_2 - l_5|$ oder $|l_{12} - l_{23}| > l_2 + l_5$ wird.

Aus Produkten $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1 \phi_2 \phi_3 | \frac{1}{r_{23}} \phi_4 \phi_5 \phi_6 \rangle$ ergeben sich also Integrale

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty R_1 R_4(r_1) \cdot R_2 R_5(r_2) \cdot R_3 R_6(r_3) \cdot \frac{r_{<12}^{l_{12}} \cdot r_{<23}^{l_{23}}}{r_{>12}^{l_{12}+1} \cdot r_{>23}^{l_{23}+1}}$$

$$\times r_1^2 r_2^2 r_3^2 \, dr_1 dr_2 dr_3 .$$

Für Slaterorbitale

$$R = r^{\nu} \cdot e^{-\alpha \cdot r}$$

ist die Lösung dieser Integrale im Anhang beschrieben.

Ferner entstehen Integrale aus Produkten von vier Legendrefunktionen

$$\int_{-1}^{1} P_k^{|t|} \, P_l^{|u|} \, P_m^{|v|} \, P_n^{|w|} \, (\cos\theta) \, d\cos\theta$$

mit $t + u + v + w = 0$.

Auch dieses Integral ist im Anhang beschrieben.

4. Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \frac{1}{r_{12}}\phi_3\phi_4 \rangle$

Der Operator $1/r_{12}^2$ kann nicht durch Quadrieren der Reihenentwicklung für $1/r_{12}$ dargestellt werden: die durch Quadrieren der Doppelsumme über l_{12} und m_{12} entstehende Vierfachsumme (über l_{12}, m_{12}, l'_{12}, m'_{12}) enthält unendlich viele Glieder, die beim Integrieren nicht verschwinden, da in allen Summanden l_{12} und l'_{12}, m_{12} und m'_{12} im selben Integral auftreten und so zu jedem l_{12} mindestens ein Summand mit einem l'_{12} existiert, so daß das Integral

$$\int_{-1}^{1} P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_{12}}^{|m_{12}|} P_{l'_{12}}^{|m'_{12}|} P_{l_2}^{|m_2|} (\cos\theta_i)\, d\cos\theta_i, \quad i=1 \text{ oder } 2$$

nicht Null wird.

Der Operator wird deshalb als neue Reihe von Legendrefunktionen entwickelt.

Die Ortsvektoren der Elektronen (1) und (2) (mit dem Atomkern im Ursprung) seien $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$; γ sei der von ihnen eingeschlossene Winkel. Dann ist

$$r_{12}^2 = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2$$
$$= r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\gamma ;$$

$$\frac{1}{r_{12}^2} = \frac{1}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\gamma} = \frac{1}{r_1^2 + r_2^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2r_1r_2}{r_1^2+r_2^2}\cos\gamma}$$

Der Bruch

$$\frac{1}{1 - \rho\cdot x} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{2r_1r_2}{r_1^2+r_2^2} \quad \text{und} \quad x = \cos\gamma$$

muß nun als Reihe von Legendrepolynomen von x entwickelt werden:

$$\frac{1}{1 - \rho\cdot x} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \cdot P_l(x)$$

$$\text{mit} \quad a_l = \frac{<\frac{1}{1-\rho x}|P_l(x)>}{\|P_l(x)\|^2}$$

$$= \frac{2}{2l+1} \int_{-1}^{1} \frac{P_l(x)}{1-\rho \cdot x}\, dx.$$

$$\text{Mit } P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l}\{(x^2-1)^l\}$$

$$= \frac{1}{2^l l!} \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot (2l-2\nu;-1;l) \cdot x^{l-2\nu}$$

erhält man für den Koeffizienten a_l:

$$a_l = \frac{2l+1}{2^{l+1} \cdot l!} \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot (2l-2\nu;-1;l) \cdot \int_{-1}^{1} \frac{x^{l-2\nu}}{1-\rho \cdot x}\, dx \ .$$

$$= (2l+1) \cdot 2^{-l-1} \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l}$$

$$\times \left\{ -\rho^{2\nu-l-1} \ln\frac{1-\rho}{1+\rho} - \sum_{\mu=1}^{l-2\nu} \rho^{-\mu} \cdot \frac{1-(-1)^{l-\mu+1}}{l-2\nu-\mu+1} \right\}.$$

In der Summe über μ werden die Summanden mit ungeradem (l - μ) Null. Es bietet sich an, μ rückwärts laufen zu lassen, etwa μ durch l-μ zu ersetzen. Dann geht μ_{neu} von 2ν bis l-1, wobei die Glieder mit ungeradem μ wegfallen.
Läßt man μ stattdessen in Einerschritten von ν bis [(l-1)/2] laufen, erhält man

$$a_l = (2l+1) \cdot 2^{-l-1} \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l}$$

$$\times \left\{ \rho^{2\nu-l-1} \ln\frac{1+\rho}{1-\rho} - \sum_{\mu=\nu}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} \rho^{-l+2\mu} \cdot \frac{2}{2\mu-2\nu+1} \right\}$$

Wenn man die Summe über μ vor die über ν zieht, ergibt sich

$$a_l = (2l+1)\cdot 2^{-l-1} \times$$

$$\left\{ \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l} \cdot \rho^{2\nu-l-1} \ln\frac{1+\rho}{1-\rho} \right.$$

$$\left. - 2 \sum_{\mu=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} \rho^{-l+2\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{\mu} \frac{(-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l}}{2\mu - 2\nu + 1} \right\}$$

oder mit $\rho^{-1} = 1/2\ r_1^{-1} \cdot r_2^{-1} \cdot (r_1^2 + r_2^2)$

und $\ln\frac{1+\rho}{1-\rho} = 2 \ln\left|\frac{r_1+r_2}{r_1-r_2}\right|$:

$$a_l = (2l+1)\cdot 2^{-l} \times$$

$$\left\{ \sum_{\nu=0}^{[l/2]} (-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l} \cdot \frac{(r_1^2+r_2^2)^{l+1-2\nu}}{(2r_1r_2)^{l+1-2\nu}} \ln\left|\frac{r_1+r_2}{r_1-r_2}\right| \right.$$

$$\left. - \sum_{\mu=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} \frac{(r_1^2+r_2^2)^{l-2\mu}}{(2r_1r_2)^{l-2\mu}} \cdot \sum_{\nu=0}^{\mu} \frac{(-1)^\nu \cdot \binom{l}{\nu} \cdot \binom{2l-2\nu}{l}}{2\mu - 2\nu + 1} \right\} .$$

Die $P_l(x)$ lassen sich wie bei der Reihenentwicklung von $1/r_{12}$ [19] in Kugelflächenfunktionen von θ_1, φ_1, θ_2 und φ_2 umrechnen. Damit erhält man für den Operator $1/r_{12}^2$:

$$\frac{1}{r_{12}^2} = \sum_{l_{12}=0}^{\infty} \sum_{m_{12}=-l_{12}}^{l_{12}} \frac{2l_{12}+1}{2} \cdot 4^{-l_{12}}$$

$$\times \left\{ \sum_{\nu=0}^{\left[\frac{l_{12}}{2}\right]} (-4)^\nu \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l_{12}} \cdot \frac{(r_1^2+r_2^2)^{l_{12}+1-2\nu}}{(r_1\cdot r_2)^{l_{12}+1-2\nu}} \ln\left|\frac{r_1+r_2}{r_1-r_2}\right| \right.$$

$$\left. - 2 \sum_{\mu=0}^{\left[\frac{l_{12}-1}{2}\right]} 4^\mu \cdot \frac{(r_1^2+r_2^2)^{l_{12}-2\mu}}{(r_1\cdot r_2)^{l_{12}-2\mu}} \cdot \sum_{\nu=0}^{\mu} \frac{(-1)^\nu \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l_{12}}}{2\mu - 2\nu + 1} \right\}$$

$$\times \frac{(l_{12} - |m_{12}|)!}{(l_{12} + |m_{12}|)!} P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_1) \cdot P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_2) \cdot e^{im_{12}(\varphi_1-\varphi_2)} .$$

Man multipliziert die $(r_1^2+r_2^2)^n$ aus und erhält

$$\frac{1}{r_{12}^2} = \sum_{l_{12}=0}^{\infty} \sum_{m_{12}=-l_{12}}^{l_{12}} \frac{2l_{12}+1}{2} \cdot 4^{-l_{12}}$$

$$\times \left\{ \sum_{\nu=0}^{\left[\frac{l_{12}}{2}\right]} (-4)^{\nu} \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l_{12}} \cdot \ln \left| \frac{r_1+r_2}{r_1-r_2} \right| \right.$$

$$\times \sum_{j=0}^{l_{12}-2\nu} \binom{l_{12}-2\nu}{j} \cdot r_1^{-l_{12}-1+2\nu+2j} \cdot r_2^{l_{12}-1-2\nu-2j}$$

$$- 2 \sum_{\mu=0}^{\left[\frac{l_{12}-1}{2}\right]} 4^{\mu} \sum_{j=0}^{l_{12}-2\mu-1} \binom{l_{12}-2\mu-1}{j} r_1^{-l_{12}+2\mu+2j} r_2^{l_{12}-2\mu-2j-2}$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{\mu} \frac{(-1)^{\nu} \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l_{12}}}{2\mu - 2\nu + 1} \right\}$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)!} P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_1) P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_2) e^{im_{12}(\varphi_1-\varphi_2)}.$$

Setzt man nun in der ersten Teilsumme $\nu + j =: k$
und in der zweiten Teilsumme $\mu + j =: k$,
lassen sich die Summen nach gleichen r_1- und r_2-Potenzen ordnen, indem man die Summe über k nach vorn zieht.

In der ersten Teilsumme geht k von ν bis $l_{12} - \nu$,
insgesamt also von 0 bis l_{12}.
Für gegebenes k gilt für ν:
$0 \leq \nu \leq k$, $\nu \leq l_{12} - k$ und $\nu \leq \lfloor l_{12}/2 \rfloor$ (bei Überschreiten einer dieser Grenzen wird einer der Binomialkoeffizienten Null).

In der zweiten Teilsumme geht k von μ bis $l_{12} - \mu - 1$,
insgesamt also von 0 bis $l_{12} - 1$.
Für gegebenes k gilt dann für j:
$0 \leq j \leq k$; außerdem: $j \leq k - \lfloor (l_{12}-1)/2 \rfloor$ (bei Überschreiten dieser Grenze wird $\binom{l_{12}-2\mu-1}{j}$ Null).

So umgeordnet lautet der Operator

$$\frac{1}{r_{12}^2} = \sum_{l_{12}=0}^{\infty} \sum_{m_{12}=-l_{12}}^{l_{12}} \frac{2l_{12}+1}{2} \cdot 4^{-l_{12}}$$

$$\times \Bigg\{ \sum_{k=0}^{l} r_1^{-l_{12}-1+2k} \cdot r_2^{l_{12}-1-2k} \ln \left| \frac{r_1+r_2}{r_1-r_2} \right|$$

$$\times \sum_{\nu=0}^{k} (-4)^{\nu} \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l} \cdot \binom{l_{12}-2\nu}{k-\nu}$$

$$- 2 \sum_{k=0}^{l-1} r_1^{-l_{12}+2k} \cdot r_2^{l_{12}-2k-2}$$

$$\times \sum_{j=0}^{k} 4^{k-j} \cdot \binom{l_{12}-2k+2j-1}{j} \sum_{\nu=0}^{k-j} \frac{(-1)^{\nu} \cdot \binom{l_{12}}{\nu} \cdot \binom{2l_{12}-2\nu}{l}}{2k-2j-2\nu+1} \Bigg\}$$

$$\times \frac{(l_{12}-|m_{12}|)!}{(l_{12}+|m_{12}|)!} P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_1) P_{l_{12}}^{|m_{12}|}(\cos\theta_2) \cdot e^{im_{12}(\varphi_1-\varphi_2)}.$$

Produkte $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1\phi_2 | \frac{1}{r_{12}} \phi_3\phi_4 \rangle$ lassen sich also ähnlich verarbeiten wie Coulombintegrale: die Integrale über die $d\theta$ und $d\varphi$ sind die gleichen wie dort, sind also auch nur für die gleichen Werte von l_{12} und m_{12} verschieden von Null. Das Integral über die Radialfunktionen enthält Summanden

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R_1R_3(r_1) \cdot R_2R_4(r_2) \cdot r_1^{-l_{12}+1+2k} \cdot r_2^{l_{12}+1-2k} \ln\left|\frac{r_1+r_2}{r_1-r_2}\right| dr_1dr_2$$

und für $l \geq 1$ zusätzlich Summanden

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R_1R_3(r_1) \cdot R_2R_4(r_2) \cdot r_1^{-l_{12}+2k+2} \cdot r_2^{l_{12}-2k} dr_1dr_2 .$$

Die Lösung des Integrals über dr_1dr_2 für Slaterfunktionen ist im Anhang angegeben.

V Rechenbeispiele

Wegen des großen Rechenzeit- und Plattenspeicherbedarfs konnte das Verfahren erst an sehr einfachen Systemen, nämlich Elektronenkonfigurationen

$1s^2$ (He, Be^{2+})
und $1s^2 2s^2$ (Be)

erprobt werden.

Nach den Überlegungen aus Kapitel II war ohnehin nicht zu erwarten, daß sich aus einzelnen Slaterdeterminanten schon physikalisch aussagekräftige untere Schranken für den betrachteten Eigenwert ergeben würden. Schon beim Grundzustand des Be - Atoms beträgt nämlich die Korrelationsenergie ungefähr ein Drittel der ersten Ionisierungsenergie. Da nun - wie in Kap. II erläutert - eine grobe Näherungsfunktion Ψ nie eine genaue Fehlerabschätzung ergibt, vielmehr die Fehlerabschätzung um so gröber wird, je schlechter die Näherungsfunktion ist, wird schon für dieses Atom keine noch so gute einzelne Slaterdeterminante eine Fehlerspanne liefern, die wirklich nur den Grundzustand einschließt. Eine Ausdehnung der Rechnungen auf größere Systeme hätte deshalb wenig neue Information gebracht; und auch Rechnungen mit größeren Basen an den hier betrachteten Systemen hätten vielleicht Hinweise auf die mit einzelnen Slaterdeterminanten überhaupt erreichbaren Werte (also auf die Lage des "Hartree-Fock-Limits" für das Fehlerquadrat), aber keine brauchbaren unteren Schranken ergeben. Die Rechnungen konnten somit nur dazu dienen, den prinzipiellen Ablauf des Verfahrens zu erproben.

Wie in Kapitel III gezeigt, enthält jedes der m^2 Elemente der Matrix Q (m: Zahl der Basisfunktionen) Sechsfach-, Vierfach- und Doppelsummen von Produkten aus den Basisfunktionen. Auch wenn von den m^2 Matrixelementen wegen der Symmetrie von Q nur $m/2 \cdot (m+1)$ gesondert berechnet werden

müssen, ist somit die Rechenzeit eine Funktion achten Grades von m - eine Überlegung, die die Grenzen des Verfahrens deutlich werden läßt.

Um während des Iterationsvorgangs nicht die Integrale immer wieder von neuem berechnen zu müssen, ist es nötig, die verschiedenen inneren Produkte vorab zu berechnen und in möglichst weit vorverarbeiteter Form in Dateien zu speichern. Für die vorliegenden Rechnungen wurden diese Dateien so angelegt, daß für jedes Indextripel (i_1,j_1,k_1) ein Satz fertig zusammengefaßter Glieder 6. Grades

$$2 \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{i_2} \phi_{j_2} \phi_{k_2} \right\rangle$$
$$- \left\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_{i_1} \phi_{j_1} \phi_{k_1} \middle| \frac{1}{r_{23}} \phi_{j_2} \phi_{i_2} \phi_{k_2} \right\rangle$$
$$- \ \ldots$$

und für jedes Indexpaar (i_1,j_1) je ein Satz aus λ^* - abhängigen und λ^* - unabhängigen Gliedern 4. Grades verarbeitet werden konnte. Die durch diese Anlage der Dateien bedingten Mehrfacheintragungen von Produkten, die aus Symmetriegründen gleich sind, wurden in Kauf genommen.

Für die Berechnungen wurden Radialfunktionen des Typs

$$R(r) = r^n \cdot e^{-\alpha \cdot r}$$

verwendet. Die Parameter n und α wurden jeweils in Anlehnung an SCF - Rechnungen von Roothaan, Sachs und Weiss [18] und Huzinaga [19] gewählt. Soweit dort Basen aus 4 Funktionen verwendet worden waren, wurden zusätzlich Rechnungen mit auf 6 Funktionen erweiterten Basen durchgeführt. Dabei wurden die zusätzlichen Parameter so gewählt, daß sich möglichst kleine Energiewerte $\langle H\Psi | \Psi \rangle$ ergaben. Die Basen sind also nicht auf möglichst kleines F^2 optimiert.

Der Ablauf einer Fehlerminimierung ist ausschnittweise in Tabelle 4 dargestellt. Angegeben sind für jeden Iterationsschritt $E = \langle H\Psi | \Psi \rangle$, der in diesem Schritt eingesetzte Wert

von λ^*, das Fehlerquadrat F^2, ferner die χ_i für die besetzten Orbitale. Bemerkenswert ist die Oszillation des Energiewertes $\langle H\Psi|\Psi\rangle$, der sich bei jedem Durchlaufen der äußeren Iterationsschleife erst nach einigen Schritten allmählich einpendelt. Erst nach etlichen Durchläufen der äußeren Iterationsschleife (Minimierung von $F^2(\lambda_1^*)$, Ersetzen von λ_1^* durch $\langle H\Psi_2|\Psi_2\rangle$) werden mit der sich einstellenden Selbstkonsistenz die Unterschiede zwischen $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ und λ^* - und damit auch die Schwankungen von $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ - geringer.

Wie in Kapitel II erwähnt, nähert sich die im ersten Fehlerminimierungsschritt erhaltene Funktion der mit der gleichen Basis erhältlichen Ritzfunktion, wenn man mit dem Startwert für λ^* gegen $-\infty$ geht. Setzt man die Wellenfunktion als Slaterdeterminante an, muß sich dementsprechend für $\lambda^* \to -\infty$ die erhaltene Funktion der mit der gleichen Basis erhältlichen Hartree-Fock-Funktion nähern. Tabelle 5 zeigt einen solchen Anfangsschritt (Be - Atom $1s^2 2s^2$, Viererbasis nach Huzinaga, Startwert für λ^* -10^5). Als Startorbitale wurden in diesem Fall die Eigenvektoren der Matrix H mit $H_{ik} = \langle H\phi_i|\phi_k\rangle$ verwendet. Zum Vergleich sind die Orbitalkoeffizienten, die Orbitalenergien und die Gesamtenergie der von Huzinaga erhaltenen SCF - Funktion angeführt.

Wie bei der Energieminimierung nach dem Hartree - Fock - Verfahren die Orbitale in der Reihenfolge steigender Energiebeiträge ε_i besetzt werden, so wurden bei der Fehlerminimierung die Orbitale nach steigenden χ_i besetzt. Rechnet man für die in einem Fehlerminimierungsschritt erhaltenen Orbitale ψ_i die Energiebeiträge $\varepsilon_i = \langle F\psi_i|\psi_i\rangle$ aus, so zeigt sich, daß die Orbitale mit den kleinsten χ_i - namentlich bei größeren Basen - nicht immer auch die mit den kleinsten ε_i sind. Besetzt man in solchen Fällen die Orbitale statt nach steigenden χ_i nach steigenden Energiebeiträgen, so konvergiert die Iteration nicht mehr, sondern wird immer wieder auf eine Funktion Ψ mit größerem Fehlerquadrat (aber kleinerem Energiewert) zurückgeworfen. Ein Beispiel dafür wird in Tabelle 6 gezeigt.

Die Tabellen 7 - 9 enthalten Ergebnisse der Fehlerminimierungsrechnungen für He, Be^{2+} und Be. Wie zu erwarten, sind die erhaltenen Fehlerspannen um ein Vielfaches größer als die tatsächlichen Korrelationsenergien (beim He etwa liegt die Hartree - Fock - Energie weniger als 0,043 Hartree über dem Eigenwert des Grundzustandes; die Wurzel aus den durch Fehlerminimierung erhaltenen Fehlerquadraten ergibt dagegen mehr als 0,7 Hartree). Dies ist eine Folge der prinzipiellen Ungenauigkeit des Hartree - Fock - Ansatzes; so ist verständlich, daß beim He (Tabelle 7) wie beim Be (Tabelle 8) durch Vergrößerung der Basis von 4 auf 6 Funktionen die Fehlerquadrate nur wenig zurückgehen.

Verwirrend erscheint dagegen auf den ersten Blick, daß bei einer Vergrößerung der Basis λ^* weiter vom Hartree - Fock - Wert wegläuft als vorher (besonders deutlich in Tab. 8). Bei den Rechenbeispielen in Kapitel II wurde die durch Fehlerminimierung erhaltene Funktion der Ritzfunktion (und damit auch λ^* dem Ritzwert) um so ähnlicher, je besser die Basis war.

Anders als in Kapitel II finden hier aber die Minimierungsprozesse in einem Teilraum des $\mathcal{L}^2$ (nämlich in einem Raum von Slaterdeterminanten) statt, der die wahre Eigenfunktion von **H** - auch mit noch so vielen Basisfunktionen - nicht beliebig genau anzunähern gestattet. Im Raum der für ein System in Frage kommenden Slaterdeterminanten wird es eine bestmögliche Hartree - Fock - Funktion und eine bestmögliche fehlerminimierende Funktion geben; und jede Näherungsfunktion aus einem Teilraum dieses Raumes kann nicht die wahre Eigenfunktion von **H**, sondern nur die beste Hartree - Fock - Funktion <u>oder</u> die beste fehlerminimierende Funktion annähern. In der Viererbasis von Huzinaga (Tab. 8) für das Be - Atom (oder auch in der Sechserbasis von Roothaan, Sachs und Weiss, vgl. Tab. 9) sind die Parameter so gewählt, daß die beste Hartree - Fock - Funktion mit einer relativ kleinen Basis gut angenähert wird. Hingegen können diese Basen die beste fehlerminimierende Funktion offenbar

nur grob wiedergeben: das Fehlerquadrat nimmt bei der Minimierung kaum ab, und λ^* bleibt verhältnismäßig nah am Hartree - Fock - Wert. Vergrößert man die Basis, kann auch die fehlerminimierende Funktion besser wiedergegeben werden - das Fehlerquadrat wird etwas kleiner, aber zugleich entfernt sich λ^* vom Hartree - Fock - Wert.

In Tabelle 9 sind Ergebnisse für Be^{2+} ($1s^2$) und neutrales Be ($1s^2 2s^2$) gegenübergestellt. Es fällt auf, daß die Fehlerquadrate für das Be - Atom mit seinen 4 Elektronen nur vergleichsweise wenig größer sind als die für das Be^{2+} - Ion. Auch wenn die verwendeten Basen für das Be - Atom, nicht fürs Be^{2+} - Ion (und nicht für die Fehlerminimierung) optimiert waren, scheint dies darauf hinzudeuten, daß die Ungenauigkeit der Hartree - Fock - Funktion (bzw. der entsprechenden fehlerminimierenden Funktion) für das Be - Atom tatsächlich größtenteils von der Wechselwirkung der 1s - Elektronen herrührt, daß also im Vergleich zum Be^{2+} - Ion die beiden zusätzlichen Elektronen, trotz der fünf neuen Elektron - Elektron - Wechselwirkungen, die sie verursachen, nur noch verhältnismäßig wenig zum Fehlerquadrat beitragen.

Tabelle 4:

Beispiel für den Ablauf der Iteration

He ($1s^2$)

4 Basisfunktionen nach

Roothaan, Sachs und Weiss [18]

Schritt Nr. (äußere Schl.)	λ_i^*	Schritt Nr. (innere Schl.)	ε_1	χ_1	E	F^2
i = 1	-2,86167	1	-0,857	-0,427	-2,7511	0,5556
		2	-1,022	-0,974	-2,8520	0,5341
		3	-0,912	-0,546	-2,7894	0,5276
		4	-0,998	-0,847	-2,8435	0,5216
		5	-0,935	-0,606	-2,8065	0,5192
		6	-0,984	-0,782	-2,8370	0,5173
		7	-0,947	-0,644	-2,8151	0,5164
		8	-0,976	-0,747	-2,8326	0,5158
		9	-0,954	-0,667	-2,8197	0,5155
		10	-0,971	-0,727	-2,8299	--
2	-2,82990	1	-0,955	-0,620	-2,8167	0,5141
		2	-0,972	-0,678	-2,8274	0,5139
		3	-0,959	-0,631	-2,8187	0,5138
		4	-0,970	-0,669	-2,8259	0,5138
		⋮				
3	-2,82385	1	-0,963	-0,635	-2,8209	0,5136
		2	-0,967	-0,648	-2,8233	0,5136
		3	-0,964	-0,638	-2,8213	0,5136
		⋮				
		9	-0,964	-0,641	-2,8219	0,5136
		10	-0,965	-0,644	-2,8225	--
4	-2,82250	1	-0,964	-0,639	-2,8217	0,5136
		2	-0,965	-0,642	-2,8223	0,5136
		3	-0,965	-0,639	-2,8218	0,5136
		4	-0,965	-0,641	-2,8222	0,5136
		⋮				

Tabelle 5: Annäherung der Hartree - Fock - Funktion für sehr negatives λ^*

Beispiel: Be ($1s^2 2s^2$), 4 Basisfunktionen nach Huzinaga [19]

Dargestellt ist ein Durchlauf der äußeren Iterationsschleife mit $\lambda^* = -10^5$

Schritt Nr. (innere Schl.)	Koeffizienten der besetzten Orbitale (1.Zeile: 1s, 2.Zeile: 2s) α_1= 6,38280	α_2= 3,46755	α_3= 1,77774	α_4= 0,72619	ε_1 ε_2	χ_1 χ_2	E	F^2	$\lambda^* + \sqrt{F^2}$
Start	-0,121	-1,017	0,171	-0,035	-7,995	--			
	0,192	-1,482	1,481	0,348	-1,961	--	-13,5126	$9,997 \cdot 10^{10}$	-13,5125
1	-0,089	-0,891	-0,035	-0,002	-3,924	-784627			
	0,003	-0,231	-0,391	1,284	-0,123	-24630	-14,566397	$9,997 \cdot 10^{10}$	-14,566382
2	-0,087	-0,913	-0,012	0,001	-4,697	-939190			
	-0,011	-0,118	-0,523	1,337	-0,303	-60612	-14,572893	$9,997 \cdot 10^{10}$	-14,572879
3	-0,087	-0,916	-0,009	0,001	-4,728	-945433			
	-0,014	-0,104	-0,541	1,344	-0,309	-61693	-14,573007	$9,997 \cdot 10^{10}$	-14,572992
4	-0,087	-0,916	-0,009	0,001	-4,732	-946281			
	-0,014	-0,102	-0,544	1,345	-0,309	-61825	-14,573009	$9,997 \cdot 10^{10}$	-14,572995
⋮									
9	-0,087	-0,916	-0,008	0,001	-4,733	-946417			
	-0,014	-0,102	-0,544	1,345	-0,309	-61845	-14,573009	$9,997 \cdot 10^{10}$	-14,572995

Zum Vergleich die Daten der entsprechenden Hartree - Fock - Funktion:

-0,087	-0,916	-0,008	0,001	-4,733		
-0,014	-0,102	-0,544	1,345	-0,309		-14,573009

Alle Orbitalkoeffizienten bezogen auf normierte Basisfunktionen

Tabelle 6: Besetzung der Orbitale nach Fehlerbeiträgen χ_i / nach Energiebeiträgen ε_i

Be ($1s^2 2s^2$), 6 Funktionen vom 1s - Typ (vgl. Tabelle 9)

Es sind jeweils die Daten des ersten Iterationsschrittes zu jedem neuen λ^* angegeben. Die Werte der besetzten Orbitale sind unterstrichen.

a) Besetzung nach steigenden χ_i

Schritt Nr. (äußere Schl.)	λ^*	ε_1	χ_1	ε_2	χ_2	ε_3	χ_3	ε_4	χ_4	E	F^2
1	-14,5730	-4,723	-20,224	-0,156	-0,018	-0,044	0,032	0,242	0,365	-14,3038	2,8921
2	-14,4553	-5,038	-23,573	-0,237	-0,045	-0,033	0,031	0,182	0,245	-14,3192	2,8180
3	-14,3687	-5,138	-24,591	-0,203	-0,040	-0,069	0,035	0,120	0,211	-14,2176	2,8025
4	-14,2722	-5,225	-25,462	-0,156	-0,031	-0,088	0,047	0,029	0,197	-14,1014	2,7805
5	-14,1473	-5,312	-26,332	-0,123	-0,020	-0,045	0,063	-0,122	0,215	-14,0146	2,7469
6	-14,0285	-5,375	-26,961	-0,120	-0,010	-0,001	0,073	-0,241!!	0,265	-13,9760	2,7257
7	-13,9781	-5,402	-27,253	-0,121	-0,005	0,007	0,074	-0,289	0,291	-13,9622	2,7223
8	-13,9626	-5,413	-27,373	-0,121	-0,004	0,008	0,073	-0,305	0,298	-13,9576	2,7220
9	-13,9577	-5,416	-27,411	-0,121	-0,004	0,008	0,073	-0,310	0,300	-13,9561	2,7220
10	-13,9561	-5,418	-27,423	-0,121	-0,003	0,008	0,073	-0,312	0,301	-13,9556	2,7220
11	-13,9556	-5,418	-27,427	-0,121	-0,003	0,008	0,073	-0,313	0,301	-13,9554	2,7220

b) Besetzung nach steigenden ε_i

6	-14,0285	-5,375	-26,961	-0,120	-0,010	-0,001	0,073	-0,241	0,265	-14,2480	3,3303
7	-14,3016	-4,485	-18,118	0,026	0,001	0,030	0,088	0,053	0,362	-14,0134	2,8154
8	-14,1850	-5,289	-26,095	-0,129	-0,024	-0,063	0,059	-0,076	0,205	-14,0334	2,7566
9	-14,0554	-5,362	-26,829	-0,119	-0,012	-0,008	0,071	-0,217	0,251	-14,2246	3,3193

Tabelle 7: He ($1s^2$)

n	α	a) Viererbasis nach Roothaan, Sachs und Weiss: Orbitalkoeffizienten Hartree-Fock	a) Fehlermin.*)	b) Erweiterte Basis: Orbitalkoeffizienten Hartree-Fock	b) Fehlermin.*)
0	5,4	--	--	0,000	-0,006
0	3,0	0,175	0,286	0,151	0,044
0	1,4	0,884	0,404	0,964	1,201
1	3,0	0,011	0,072	-0,006	-0,068
1	1,4	-0,051	0,339	-0,122	-0,450
2	1,4	--	--	0,026	0,342
	ε_1	-0,918	-0,965	-0,918	-0,967
	E	-2,86167	-2,8220	-2,861679	-2,8125
	λ^*	-2,86167	-2,8220	-2,861679	-2,8132
	χ_1	--	-0,640	--	-0,657
	F^2	0,5747	0,5136	0,5749	0,5104

*) 6 Iterationsschritte (mit je 10 Durchläufen der inneren Iterationsschleife). Wie der Vergleich von E und λ^* zeigt, wurde damit noch keine völlige Selbstkonsistenz erreicht.

Alle Orbitalkoeffizienten bezogen auf normierte Basisfunktionen

Tabelle 8: Be $(1s^2 2s^2)$, verschiedene Basisgrößen

n	α	Viererbasis nach Huzinaga: Hartree-Fock 1s	Hartree-Fock 2s	Fehlermin. 1s	Fehlermin. 2s	Erweiterte Basis: 6 Funktionen vom "1s"-Typ: Hartree-Fock 1s	Hartree-Fock 2s	Fehlermin. 1s	Fehlermin. 2s	Erweiterte Basis: 5 × "1s - Typ", 1 × "2s - Typ": Hartree-Fock 1s	Hartree-Fock 2s	Fehlermin. 1s	Fehlermin. 2s
0	6,3828	0,087	-0,014	0,090	-0,022	0,087	-0,014	0,090	-0,001	0,087	0,014	0,090	0,0
0	3,46755	0,916	-0,102	0,858	-0,039	0,916	-0,104	0,857	0,044	0,916	0,104	0,857	0,032
0	1,77774	0,008	-0,544	0,081	-0,650	0,009	-0,538	0,086	-0,193	0,009	0,538	0,086	-0,105
0	0,72619	-0,001	1,345	-0,012	1,387	-0,002	1,290	-0,057	6,783	-0,002	-1,313	-0,047	2,466
0	0,55	--	--	--	--	-0,001	0,117	-0,069	-19,247	--	--	--	--
0	0,45	--	--	--	--	0,000	-0,067	0,028	13,244	--	--	--	--
0	0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	0,002	-0,081	0,080	-7,924
1	0,39	--	--	--	--	--	--	--	--	-0,001	0,062	-0,056	7,102
	ε_i	-4,733	-0,309	-4,786	-0,313	-4,733	-0,309	-5,418	-0,120	-4,733	-0,309	-5,430	-0,118
	E	-14,573009		-14,561700		-14,573014		-13,995413		-14,573014		-13,946041	
	λ^*	-14,573009		-14,561700		-14,573014		-13,995431		-14,573014		-13,946068	
	χ_i	--	--	-21,040	0,023	--	--	-27,429	-0,003	--	--	-27,557	-0,004
	F^2	2,97968		2,90679		2,97961		2,72193		2,97961		2,72030	
		(6 "äußere" × 10 "innere" Iterationsschritte)				(13 "äußere" × 10 "innere" Iterationsschritte)							

Alle Orbitalkoeffizienten bezogen auf normierte Basisfunktionen

n	α	Be^{2+} Orbitalkoeffizienten Hartree-Fock 1s	Be^{2+} Orbitalkoeffizienten Fehlermin. 1s	Be Orbitalkoeffizienten Hartree-Fock 1s	Be Orbitalkoeffizienten Hartree-Fock 2s	Be Orbitalkoeffizienten Fehlermin. 1s	Be Orbitalkoeffizienten Fehlermin. 2s
		a) Viererbasis nach Huzinaga					
0	6,3828	0,087	0,090	0,087	-0,014	0,090	-0,022
0	3,46755	0,919	0,861	0,916	-0,102	0,858	-0,039
0	1,77774	0,005	0,076	0,008	-0,544	0,081	-0,650
0	0,72619	-0,000	-0,009	-0,001	1,345	-0,012	1,387
	ε_i	-5,667	-5,695	-4,733	-0,309	-4,786	-0,313
	E	-13,611297	-13,600891	-14,573009		-14,561700	
	λ^*	-13,611297	-13,600891	-14,573009		-14,561700	
	χ_i	--	-30,485	--	--	-21,040	0,023
	F^2	2,77285	2,70480	2,97968		2,90679	
		b) Sechserbasis nach Roothaan, Sachs und Weiss					
0	6,5	0,099	0,129	0,089	-0,076	0,128	-0,059
0	3,4	0,940	0,802	0,935	-0,065	0,805	0,206
0	0,9	0,002	0,018	0,005	0,386	0,018	0,646
1	6,5	-0,009	0,023	0,005	-0,029	0,023	-0,027
1	3,4	-0,025	0,065	-0,023	-0,208	0,064	-0,216
1	0,9	-0,001	-0,009	-0,002	0,741	-0,010	-1,485
	ε_i	-5,667	.....	-4,732	-0,309	-4,946	-0,308
	E	-13,611297	-13,600734	-14,572976		-14,499967	
	λ^*	-13,611297	-13,600734	-14,572976		-14,499968	
	χ_i	--	-30,495	--	--	-22,655	-0,011
	F^2	2,77103	2,70196	2,98097		2,85469	

VI Zusammenfassung

Für eine als normierte Slaterdeterminante einer closed-shell-Konfiguration angesetzte Wellenfunktion Ψ wurde die Fehlerabschätzung

$$F^2 = \|H\Psi - \lambda^* \cdot \Psi\|^2$$
$$= \|H\Psi\|^2 - 2\lambda^* \langle H\Psi|\Psi\rangle + \lambda^{*2} ,$$

analog zum Energiewert $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ beim Hartree - Fock - Verfahren, als Funktional der besetzten Orbitale entwickelt.

Durch Zerlegung von H in Einelektronenoperatoren h_i und Zweielektronenoperatoren $1/r_{ij}$ zerfiel $\|H\Psi\|^2$ in eine Summe aus Ein-, Zwei-, Drei- und Vierelektronenintegralen. Der Ansatz von Ψ als Slaterdeterminante führte - ähnlich wie bei der Berechnung von $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ - zur Entstehung von Austauschgliedern, wobei aber aus

$$\|H\Psi\|^2 = \sum_{\mu\nu} p_\mu \cdot p_\nu \cdot \langle HP_\mu\{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\} | HP_\nu\{\psi_1\alpha \ldots \psi_n\beta\}\rangle$$

Summanden entstehen, in denen sich die Permutationen P_μ und P_ν nicht nur um eine einfache Vertauschung, sondern um eine Permutation von maximal 4 Spinorbitalen (Permutationsgruppe S_4) unterscheiden können.

Die Minimierung des so erhaltenen F^2 bezüglich eines vorgegebenen Satzes von Basisfunktionen führte zu einem den Roothaan - Gleichungen analogen System von Matrixgleichungen

$$Q \vec{c}_i = \chi_i \cdot S \vec{c}_i ,$$

wobei der Operator Q, ähnlich wie der Fockoperator F in den Roothaan - Gleichungen, selbst von den Koeffizientenvektoren $\vec{c}_i$ der besetzten Orbitale abhängt. Es ergab sich eine zweistufige Iterationsprozedur: in der inneren Iterationsschleife werden die Orbitale bei festgehaltenem λ^* mit dem Operator Q zur Selbstkonsistenz gebracht; in der äußeren Schleife wird λ^* durch den mit der so erhaltenen Funktion Ψ erreichten

Energiewert $\langle H\Psi|\Psi\rangle$ ersetzt, bis auch hier Selbstkonsistenz erreicht ist. Ergebnis dieser Prozedur ist eine Slaterdeterminante, die nicht - wie beim Hartree-Fock-Verfahren - den Energiewert, sondern statt dessen das Fehlerquadrat F^2 minimiert.

Gegenüber dem Hartree-Fock-Verfahren ergaben sich einige zusätzliche Typen von Integralen, und zwar aus Produkten $\langle\frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2|\frac{1}{r_{12}}\phi_3\phi_4\rangle$, wo (für atomare Systeme) die Reihenentwicklung von $1/r_{12}^2$ nach Kugelflächenfunktionen zu einem zusätzlichen Typ von Integralen über dr_1dr_2 führte, und aus Produkten $\langle\frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3|\frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6\rangle$, wo durch Ausmultiplikation der Reihenentwicklungen für $1/r_{12}$ und $1/r_{23}$ ein Integral über $dr_1dr_2dr_3$ und ein Integral über ein Produkt von vier Kugelflächenfunktionen entstanden. Für atomare Systeme und einen Ansatz der Orbitale aus Slaterfunktionen wurden die auftretenden Integrale gelöst. Der Ablauf des Verfahrens wurde an einigen einfachen Beispielen erprobt.

Die als Ergebnis der Fehlerminimierung erhaltenen Slaterdeterminanten wichen erheblich von den mit gleicher Basis erhaltenen Hartree-Fock-Funktionen ab. Bei Vergrößerung der Basis nahm dieser Unterschied sogar noch zu, wobei sich insbesondere der Energiewert der fehlerminimierenden Funktion weiter verschlechterte. Dies ist deshalb verständlich, weil ein Raum von Slaterdeterminanten nicht die Eigenfunktion des Schrödingeroperators enthält, sondern nur Funktionen, die die Energie oder das Fehlerquadrat minimieren. Hartree-Fock-Verfahren und Fehlerminimierung approximieren in diesem Raum also tatsächlich zwei verschiedene Funktionen.

Wie zu erwarten war, sind die bei den Rechnungen erhaltenen Fehlerquadrate zu groß, um etwas über die Lage der Eigenwerte auszusagen. Um durch Fehlerminimierung brauchbare untere Schranken für Energiezustände von Vielelektronensystemen zu erhalten, wird das hier entwickelte Verfahren auf Ansätze ausgedehnt werden müssen, die es - wie der CI - Ansatz - ermöglichen, eine nichtseparierbare Wellenfunktion zu approximieren.

Anhang:

Lösung der Integrale für $\langle H\Psi | H\Psi \rangle$

1. Integrale Über die Radialfunktionen

Es wurden Radialfunktionen der Form

$$R_i(r) = r^{\nu_i} \cdot e^{-\alpha_i \cdot r} \quad \text{verwendet.}$$

a) Aus Produkten $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$, $\langle H\phi_1 | \phi_2 \rangle$ und $\langle H\phi_1 | H\phi_2 \rangle$ entstehen nur Integrale der Form

$$\mathcal{R}_0 = \int_0^\infty r^N \, e^{-\alpha \cdot r} \, dr \qquad \text{mit} \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

$$= \frac{N!}{\alpha^{N+1}} \, .$$

Wie in Kapitel IV dargelegt, wird N auch in Produkten $\langle H\phi_1 | H\phi_2 \rangle$ nicht negativ.

b) Aus Produkten $\langle \phi_1\phi_2 | \frac{1}{r_{12}} \phi_3\phi_4 \rangle$ und $\langle H\phi_1\phi_2 | \frac{1}{r_{12}} \phi_3\phi_4 \rangle$ ergeben sich Integrale vom Coulomb - Typ:

$$\mathcal{R}_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{N_1} \, r_2^{N_2} \cdot r_{<12}^{l_{12}} \, r_{>12}^{-l_{12}-1} \cdot e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \, dr_1 dr_2$$

$$= \int_0^\infty \int_0^{r_2} r_1^{N_1+l_{12}} \, r_2^{N_2-l_{12}-1} \cdot e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \, dr_1 dr_2$$

$$+ \int_0^\infty \int_0^{r_1} r_1^{N_1-l_{12}-1} \, r_2^{N_2+l_{12}} \cdot e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \, dr_2 dr_1$$

$$= \sum_{\nu=0}^{N_1-l_{12}-1} \frac{(N_1-l_{12}-1;-1;\nu)(N_1+N_2-\nu-1)!}{\alpha^{\nu+1} \cdot (\alpha+\beta)^{N_1+N_2-\nu}}$$

$$+ \sum_{\nu=0}^{N_2-l_{12}-1} \frac{(N_2-l_{12}-1;-1;\nu)(N_1+N_2-\nu-1)!}{\beta^{\nu+1} \cdot (\alpha+\beta)^{N_1+N_2-\nu}}$$

mit $\alpha = \alpha_1 + \alpha_3$ und

$\beta = \alpha_2 + \alpha_4$.

Während für Produkte $\langle\phi_1\phi_2|\frac{1}{r_{12}}\phi_3\phi_4\rangle$ $N_1 = \nu_1 + \nu_3 + 2$ und $N_2 = \nu_2 + \nu_4 + 2$ ist, können aus Produkten $\langle H\phi_1\phi_2|\frac{1}{r_{12}}\phi_3\phi_4\rangle$ Teilintegrale entstehen, in denen N_1 durch Ableiten oder durch Division durch r_1 um bis zu 2 erniedrigt ist.
Glieder mit um 2 erniedrigtem N_1 gehen aus den Summanden

$$-1/2\ \partial^2/\partial r_1^2 \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{2r_1^2}\, l_1(l_1+1)$$

des Operators H hervor, und zwar aus dem Summanden $-1/2\ \partial^2/\partial r_1^2$ nur für $\nu_1 \geq 2$, aus dem Summanden $\frac{1}{2r_1^2}\, l_1(l_1+1)$ nur, wenn l_1 und l_3 - und damit auch ν_1 und ν_3 - mindestens 1 sind. Negative Potenzen von r_1 oder r_2 treten also auch hier nicht auf; es entstehen nur Integrale des vom Hartree - Fock - Verfahren bekannten Coulomb - Typs.

(Die Schreibweise (a;b;n) bezeichnet die "Faktorielle von Kramp": (a;b;n) = a·(a+b)·(a+2b)· ... ·(a+(n-1)b). Falls n - die Zahl der Faktoren - Null ist, hat die Faktorielle den Wert 1.)

c) Aus Produkten $\langle\frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2\phi_3|\frac{1}{r_{23}}\phi_4\phi_5\phi_6\rangle$ entstehen Integrale

$$R_2 = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty r_1^{N_1}\, r_2^{N_2}\, r_3^{N_3} \cdot \frac{r_{<12}^{l_{12}} \cdot r_{<23}^{l_{23}}}{r_{>12}^{l_{12}+1} \cdot r_{>23}^{l_{23}+1}} \times e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3}\, dr_1 dr_2 dr_3$$

mit $N_1 = \nu_1 + \nu_4 + 2$,
$N_2 = \nu_2 + \nu_5 + 2$,
$N_3 = \nu_3 + \nu_6 + 2$;
$\alpha = \alpha_1 + \alpha_4$,
$\beta = \alpha_2 + \alpha_5$,
$\gamma = \alpha_3 + \alpha_6$;
$|l_1 - l_4| \leq l_{12} \leq l_1 + l_4$,
$|l_3 - l_6| \leq l_{23} \leq l_3 + l_6$,
$|l_{12} - l_{23}| \leq l_2 + l_5$ und $l_{12} + l_{23} \geq |l_2 - l_5|$.

Das Integrationsgebiet wird aufgeteilt in

G_1 mit $r_1 < r_2$, $r_3 < r_2$: dort ist $r_{<_{12}} = r_1$, $r_{>_{12}} = r_2$,
$r_{<_{23}} = r_3$, $r_{>_{23}} = r_2$;

G_2 mit $r_1 < r_2$, $r_2 < r_3$: dort ist $r_{<_{12}} = r_1$, $r_{>_{12}} = r_2$,
$r_{<_{23}} = r_2$, $r_{>_{23}} = r_3$;

G_3 mit $r_2 < r_1$, $r_3 < r_2$: dort ist $r_{<_{12}} = r_2$, $r_{>_{12}} = r_1$,
$r_{<_{23}} = r_3$, $r_{>_{23}} = r_2$;

G_4 mit $r_2 < r_1$, $r_2 < r_3$: dort ist $r_{<_{12}} = r_2$, $r_{>_{12}} = r_1$,
$r_{<_{23}} = r_2$, $r_{>_{23}} = r_3$.

Damit zerfällt R_2 in

$$R_2 = R_{2.1} + R_{2.2} + R_{2.3} + R_{2.4} \quad \text{mit}$$

$$R_{2.1} = {}^{G_1}\!\iiint r_1^{N_1+l_{12}}\, r_2^{N_2-l_{12}-l_{23}-2}\, r_3^{N_3+l_{23}} \times e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_3}\, dr_1 dr_2 dr_3 ,$$

$$R_{2.2} = {}^{G_2}\!\iiint r_1^{N_1+l_{12}}\, r_2^{N_2-l_{12}+l_{23}-1}\, r_3^{N_3-l_{23}-1} \times e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_3}\, dr_1 dr_2 dr_3 ,$$

$$R_{2.3} = {}^{G_3}\!\iiint r_1^{N_1-l_{12}-1}\, r_2^{N_2+l_{12}-l_{23}-1}\, r_3^{N_3+l_{23}} \times e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_3}\, dr_1 dr_2 dr_3 ,$$

$$R_{2.4} = {}^{G_4}\!\iiint r_1^{N_1-l_{12}-1}\, r_2^{N_2+l_{12}+l_{23}}\, r_3^{N_3-l_{23}-1} \times e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_3}\, dr_1 dr_2 dr_3 .$$

Substitution $r_1 =: t \cdot r$
$r_2 =: r$
$r_3 =: u \cdot r$
$dr_1 dr_2 dr_3 = r^2\, dt\, du\, dr$ ergibt

$$R_{2.1} = \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 r^N \cdot t^{N_1+l_{12}} \cdot u^{N_3+l_{23}} \cdot e^{-(\beta+\alpha t+\gamma u)r} \, dt \, du \, dr$$

mit $N = N_1 + N_2 + N_3$

$$= N! \cdot \int_{u=0}^{1} \int_{t=0}^{1} \frac{t^{N_1+l_{12}} \cdot u^{N_3+l_{23}}}{(\beta+\alpha t+\gamma u)^{N+1}} \, dt \, du \; ;$$

$$R_{2.2} = N! \cdot \int_{u=1}^{\infty} \int_{t=0}^{1} \frac{t^{N_1+l_{12}} \cdot u^{N_3-l_{23}-1}}{(\beta+\alpha t+\gamma u)^{N+1}} \, dt \, du \; ;$$

$$R_{2.3} = N! \cdot \int_{u=0}^{1} \int_{t=1}^{\infty} \frac{t^{N_1-l_{12}-1} \cdot u^{N_3+l_{23}}}{(\beta+\alpha t+\gamma u)^{N+1}} \, dt \, du \; ;$$

$$R_{2.4} = N! \cdot \int_{u=1}^{\infty} \int_{t=1}^{\infty} \frac{t^{N_1-l_{12}-1} \cdot u^{N_3-l_{23}-1}}{(\beta+\alpha t+\gamma u)^{N+1}} \, dt \, du \; .$$

Zur Lösung der Doppelintegrale

$$D = \int\int \frac{t^{M_1} \cdot u^{M_2}}{(\beta+\alpha t+\gamma u)^{N+1}} \, dt \, du$$

setzt man etwa $\beta + \alpha t + \gamma u =: g$ und
$\beta + \alpha t =: h$;

dann ist $t = \frac{1}{\alpha} \cdot (h - \beta)$,

$u = \frac{1}{\gamma} \cdot (g - h)$ und

$dt \, du = \frac{1}{\alpha \cdot \gamma} \, dg \, dh$.

Damit zerfällt der Integrand in ein Polynom aus negativen Potenzen von g und positiven Potenzen von h:

$$D = \alpha^{-M_1-1}\cdot\gamma^{-M_2-1} \iint (h-\beta)^{M_1}\cdot(g-h)^{M_2}\cdot g^{-N-1}\,dg\,dh$$

$$= \alpha^{-M_1-1}\cdot\gamma^{-M_2-1} \times \sum_{\mu=0}^{M_1} (-\beta)^{M_1-\mu}\cdot\binom{M_1}{\mu}\cdot\sum_{\nu=0}^{M_2}(-1)^{M_2-\nu}\cdot\binom{M_2}{\nu} \cdot \iint g^{\nu-N-1}\cdot h^{M_2+\mu-\nu}\,dg\,dh.$$

Dabei geht in $R_{2.1}$ g von h bis h+γ und h von β bis α+β,

in $R_{2.2}$ g von h+γ bis ∞ und h von β bis α+β,

in $R_{2.3}$ g von h bis h+γ und h von α+β bis ∞

und in $R_{2.4}$ g von h+γ bis ∞ und h von α+β bis ∞ :

$$R_{2.1} = \frac{N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1}\cdot\gamma^{N_3+l_{23}+1}} \times \sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} (-\beta)^{N_1+l_{12}-\mu}\cdot\binom{N_1+l_{12}}{\mu}\cdot\sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}}(-1)^{N_3+l_{23}-\nu}\cdot\binom{N_3+l_{23}}{\nu} \times \int_{h=\beta}^{\alpha+\beta}\int_{g=h}^{h+\gamma} g^{\nu-N-1}\cdot h^{N_3+l_{23}+\mu-\nu}\,dg\,dh$$

$$= \frac{N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1}\cdot\gamma^{N_3+l_{23}+1}} \times \sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} (-\beta)^{N_1+l_{12}-\mu}\cdot\binom{N_1+l_{12}}{\mu}\cdot\sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}}\frac{(-1)^{N_3+l_{23}-\nu}}{\nu-N}\cdot\binom{N_3+l_{23}}{\nu} \times \left\{ \int_{\beta}^{\alpha+\beta} h^{N_3+l_{23}+\mu-\nu}\cdot(h+\gamma)^{\nu-N}\,dh - \int_{\beta}^{\alpha+\beta} h^{N_3+l_{23}+\mu-N}\,dh \right\}$$

$$\frac{(-1)^{N_1+N_3+l_{12}+l_{23}} N!}{\alpha^{N_2+l_{12}+1} \cdot \gamma^{N_3+l_{23}+1}} \cdot$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} (-1)^{\mu} \cdot \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3+l_{23}}{\nu}$$

$$\cdot \left(\int_{\beta+\gamma}^{\alpha+\beta+\gamma} (f-\gamma)^{N_3+l_{23}+\mu-\nu} \cdot f^{\nu-N} \, df - \int_{\beta}^{\alpha+\beta} \alpha^{N_3+l_{23}+\mu-N} \, dh \right);$$

$$R_{2,2} = \frac{N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1} \cdot \gamma^{N_3-l_{23}}} \times$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} (-\beta)^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3-l_{23}-1} \frac{(-1)^{N_3-l_{23}-\nu-1}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu}$$

$$\times \left(- \int_{\beta}^{\alpha+\beta} h^{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1} \cdot (h+\gamma)^{\nu-N} \, dh \right)$$

$$= \frac{(-1)^{N_1+N_3+l_{12}-l_{23}} \cdot N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1} \cdot \gamma^{N_3-l_{23}}} \times$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} (-1)^{\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \cdot \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3-l_{23}-1} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu}$$

$$\times \int_{\beta+\gamma}^{\alpha+\beta+\gamma} (f-\gamma)^{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1} \cdot f^{\nu-N} \, df \; ;$$

$$R_{2,3} = \frac{N!}{\alpha^{N_1-l_{12}} \cdot \gamma^{N_3+l_{23}+1}} \cdot$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1-l_{12}-1} (-\beta)^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}} \frac{(-1)^{N_3+l_{23}-\nu}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3+l_{23}}{\nu}$$

$$\times \left(\int_{\alpha+\beta}^{\infty} h^{N_3+l_{23}+\mu-\nu} \cdot (h+\gamma)^{\nu-N} \, dh - \int_{\alpha+\beta}^{\infty} h^{N_3+l_{23}+\mu-N} \, dh \right)$$

$$= \frac{(-1)^{N_1+N_3-l_{12}+l_{23}+1} \cdot N!}{\alpha^{N_1-l_{12}} \cdot \gamma^{N_3+l_{23}+1}} \times$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1-l_{12}-1} (-1)^{\mu} \cdot \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \cdot \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3+l_{23}}{\nu}$$

$$\times \left[\int_{\alpha+\beta+\gamma}^{\infty} (f-\gamma)^{N_3+l_{23}+\mu-\nu} \cdot f^{\nu-N} \, df - \int_{\alpha+\beta}^{\infty} h^{N_3+l_{23}+\mu-N} \, dh \right];$$

$$R_{2.4} = \frac{N!}{\alpha^{N_1-l_{12}} \cdot \gamma^{N_3-l_{23}}} \times$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1-l_{12}-1} (-\beta)^{N_1-l_{12}-\mu-1} \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3-l_{23}-1} \frac{(-1)^{N_3-l_{23}-\nu-1}}{\nu - N} \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu}$$

$$\times \left[- \int_{\alpha+\beta}^{\infty} h^{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1} \cdot (h+\gamma)^{\nu-N} \, dh \right]$$

$$= \frac{(-1)^{N_1+N_3-l_{12}-l_{23}+1} \cdot N!}{\alpha^{N_1-l_{12}} \cdot \gamma^{N_3-l_{23}}} \times$$

$$\sum_{\mu=0}^{N_1-l_{12}-1} (-1)^{\mu} \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \cdot \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \sum_{\nu=0}^{N_3-l_{23}-1} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu - N} \cdot \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu}$$

$$\times \int_{\alpha+\beta+\gamma}^{\infty} (f-\gamma)^{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1} \, f^{\nu-N} \, df \, .$$

Die Binome $(f-\gamma)^{M_2+\mu-\nu}$ werden ausmultipliziert:

$$(f-\gamma)^{M_2+\mu-\nu} = \sum_{j=0}^{M_2+\mu-\nu} \binom{M_2+\mu-\nu}{j} \cdot (-\gamma)^{M_2+\mu-\nu-j} \cdot f^{j} \, .$$

Dann werden die Summanden $R_{2.1}$ bis $R_{2.4}$ zusammengefaßt und die Summe nach gleichen Integralen geordnet:

$$R_2 = \frac{(-1)^{N_1+N_3+l_{12}+l_{23}} \cdot N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1} \cdot \gamma^{N_3+l_{23}+1}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} \sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{\nu - N} \times$$

$$\left\{ \alpha^{2l_{12}+1} \cdot \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \binom{N_3+l_{23}}{\nu} \cdot \int_{\alpha+\beta}^{\infty} h^{N_3+l_{23}+\mu-N} \, dh \right.$$

$$- \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \cdot \binom{N_3+l_{23}}{\nu} \cdot \int_{\beta}^{\alpha+\beta} h^{N_3+l_{23}+\mu-N} \, dh$$

$$+ \sum_{j=0}^{N_3+l_{23}+\mu-\nu}{}' (-\gamma)^{N_3+l_{23}+\mu-\nu-j}$$

$$\times \left[\binom{N_3+l_{23}}{\nu} \cdot \binom{N_3+l_{23}+\mu-\nu}{j} - \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu} \cdot \binom{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1}{j} \right]$$

$$\times \left\{ \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \cdot \int_{\beta+\gamma}^{\alpha+\beta+\gamma} f^{\nu+j-N} \, df \right.$$

$$\left. \left. - \alpha^{2l_{12}+1} \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \cdot \int_{\alpha+\beta+\gamma}^{\infty} f^{\nu+j-N} \, df \right. \right. .$$

Bei der weiteren Integration ist zu berücksichtigen, daß in den Summanden, die aus $R_{2.1}$ herrühren, die Potenz von h bzw. f -1 oder größer werden kann, wenn $l_{12} + l_{23} > N_2 - 2$ ist.

In den Summanden $R_{2.2}$ bis $R_{2.4}$ bleiben die Potenzen von h und f kleiner oder gleich -2. Für den größtmöglichen Wert von μ bzw. j, bei dem die Binomialkoeffizienten noch nicht Null werden, entstehen aus $R_{2.2}$ und $R_{2.3}$ noch f- bzw. h-Potenzen bis $l_{12}-l_{23}-N_2-1$ ($R_{2.2}$) bzw. $l_{23}-l_{12}-N_2-1$ ($R_{2.3}$). Da nach der Viereckregel $|l_{12}-l_{23}| \leq N_2-2$ sein muß, können hier die Exponenten nicht mehr größer als -3 werden. Aus $R_{2.4}$ schließlich entstehen nur noch f-Potenzen bis $-N_2-l_{12}-l_{23}-2$.

Damit ergibt die Integration

$$R_2 = \frac{(-1)^{N_1+N_3+l_{12}+l_{23}} \cdot N!}{\alpha^{N_1+l_{12}+1} \cdot \gamma^{N_3+l_{23}+1}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N_1+l_{12}} \sum_{\nu=0}^{N_3+l_{23}} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{\nu - N} \times$$

$$\Bigg\{ -\alpha^{2l_{12}+1} \cdot \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \binom{N_3+l_{23}}{\nu} \cdot \frac{(\alpha+\beta)^{N_3+l_{23}+\mu-N+1}}{N_3+l_{23}+\mu-N+1}$$

$$- \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \binom{N_3+l_{23}}{\nu} \times$$

$$\begin{cases} \dfrac{(\alpha+\beta)^{N_3+l_{23}+\mu-N+1}}{N_3+l_{23}+\mu-N+1} - \dfrac{\beta^{N_3+l_{23}+\mu-N+1}}{N_3+l_{23}+\mu-N+1} \\ \qquad (\text{für } N_3+l_{23}+\mu-N \neq -1) \\ \qquad \text{bzw.} \\ \ln(\alpha+\beta) - \ln \beta \\ \qquad (\text{für } N_3+l_{23}+\mu-N = -1) \end{cases}$$

$$+ \sum_{j=0}^{N_3+l_{23}+\mu-\nu} (-\gamma)^{N_3+l_{23}+\mu-\nu-j}$$

$$\times \left[\binom{N_3+l_{23}}{\nu} \binom{N_3+l_{23}+\mu-\nu}{j} - \binom{N_3-l_{23}-1}{\nu} \binom{N_3-l_{23}+\mu-\nu-1}{j} \right]$$

$$\times \Bigg\{ \beta^{N_1+l_{12}-\mu} \cdot \binom{N_1+l_{12}}{\mu} \times$$

$$\begin{cases} \dfrac{(\alpha+\beta+\gamma)^{\nu+j-N+1}}{\nu+j-N+1} - \dfrac{(\beta+\gamma)^{\nu+j-N+1}}{\nu+j-N+1} \\ \qquad (\text{für } \nu+j-N \neq -1) \\ \qquad \text{bzw.} \\ \ln(\alpha+\beta+\gamma) - \ln(\beta+\gamma) \\ \qquad (\text{für } \nu+j-N = -1) \end{cases}$$

$$+ \alpha^{2l_{12}+1} \cdot \beta^{N_1-l_{12}-\mu-1} \cdot \binom{N_1-l_{12}-1}{\mu} \times$$

$$\frac{(\alpha+\beta+\gamma)^{\nu+j-N+1}}{\nu+j-N+1} \Bigg\} .$$

d) Aus Produkten $\langle \frac{1}{r_{12}}\phi_1\phi_2 | \frac{1}{r_{12}}\phi_3\phi_4 \rangle$ ergeben sich Integrale

$$R_3 = 4^{-l_{12}} \times$$

$$\left\{ \sum_{k=0}^{l_{12}} \iint_{0\,0}^{\infty\infty} r_1^{N_1-l_{12}+2k} \cdot r_2^{N_2+l_{12}-2k} \cdot \ln\left|\frac{r_1+r_2}{r_1-r_2}\right| e^{-\alpha r_1-\beta r_2}\, dr_1 dr_2 \right.$$

$$\times \sum_{j=0}^{k} (-4)^j \cdot \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}} \binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$- 2 \sum_{k=0} \iint_{0\,0}^{\infty\infty} r_1^{N_1-l_{12}+2k+1} \cdot r_2^{N_2+l_{12}-2k-1} \cdot e^{-\alpha r_1-\beta r_2}\, dr_1 dr_2$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{k} 4^{k-\nu} \cdot \binom{l_{12}-2k+2\nu-1}{\nu} \cdot \sum_{j=0}^{k-\nu} \frac{(-1)^j \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}}{2k-2\nu-2j+1} \right\}.$$

Der nichtlogarithmische Teil kann ohne weitere Umformung integriert werden. Im logarithmischen Summanden wird

$1/2 \cdot (r_1 + r_2) =: u$

und $\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} =: t$ gesetzt; dann ist

$r_1 = u \cdot (1+t)$,
$r_2 = u \cdot (1-t)$, $dr_1 dr_2 = 2u\, dt\, du$;
u geht von 0 bis ∞, t von -1 bis 1.

Für $\alpha \neq \beta$ erhält man damit nach Integration über du (mit $N = N_1+N_2$) :

$$R_3 = 4^{-l_{12}} \times$$

$$\left\{ -2\,(N+1)! \cdot \sum_{k=0}^{l_{12}} \int_{-1}^{1} \frac{(1+t)^{N_1-l_{12}+2k} \cdot (1-t)^{N_2+l_{12}-2k}}{(\alpha+\beta+(\alpha-\beta)t)^{N+2}} \ln|t|\, dt \right.$$

$$\times \sum_{j=0}^{k} (-4)^j \cdot \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}} \binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$- 2 \sum_{k=0}^{l_{12}-1} \frac{(N_1-l_{12}+2k+1)!\,(N_2+l_{12}-2k-1)!}{\alpha^{N_1-l_{12}+2k+2} \cdot \beta^{N_2+l_{12}-2k}}$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{k} 4^{k-\nu} \cdot \binom{l_{12}-2k+2\nu-1}{\nu} \cdot \sum_{j=0}^{k-\nu} \frac{(-1)^j \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}}{2k-2\nu-2j+1} \right\}.$$

oder mit $(\alpha+\beta)/(\alpha-\beta) =: C$:

$$R_3^{\not} = 4^{-l_{12}} \times$$

$$\left\{ \frac{-2(N+1)!}{(\alpha+\beta)^{N+2}} \cdot \sum_{k=0}^{l_{12}} \int_{-1}^{1} \frac{(1+t)^{N_1-l_{12}+2k} \cdot (1-t)^{N_2+l_{12}-2k}}{(t+C)^{N+2}} \ln|t|\,dt \right.$$

$$\times \sum_{j=0}^{k} (-4)^j \cdot \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}} \binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$- 2 \sum_{k=0}^{l_{12}-1} \frac{(N_1-l_{12}+2k+1)!\,(N_2+l_{12}-2k-1)!}{\alpha^{N_1-l_{12}+2k+2} \cdot \beta^{N_2+l_{12}-2k}}$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{k} 4^{k-\nu} \cdot \binom{l_{12}-2k+2\nu-1}{\nu} \cdot \sum_{j=0}^{k-\nu} \frac{(-1)^j \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}}{2k-2\nu-2j+1} \right\}.$$

In dem Integral

$$A = \int_{-1}^{1} \frac{(1+t)^{N_1-l_{12}+2k} \cdot (1-t)^{N_2+l_{12}-2k}}{(t+C)^{N+2}} \ln|t|\,dt$$

werden die Binome gegen den Nenner ausdividiert:

$$(1+t+C-C)^{N_1-l_{12}+2k} \cdot (1-t-C+C)^{N_2+l_{12}-2k}$$

$$= (-1)^{N_2+l_{12}} \cdot \sum_{\lambda=0}^{N_1-l_{12}+2k} \sum_{\nu=0}^{N_2+l_{12}-2k} \binom{N_1-l_{12}+2k}{\lambda} \binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}$$

$$\times (-C+1)^{\lambda} \cdot (-C-1)^{\nu} \cdot (t+C)^{N-\lambda-\nu}$$

$$= (-1)^{N_2+l_{12}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N} \sum_{\nu=0}^{\mu} (-1)^{\mu} \cdot \binom{N_1-l_{12}+2k}{\mu-\nu} \binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}$$

$$\times (C-1)^{\mu-\nu} \cdot (C+1)^{\nu} \cdot (t+C)^{N-\mu}.$$

Damit läßt sich A umformen zu

$$A = (-1)^{N_2+l_{12}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N} \sum_{\nu=0}^{\mu} (-1)^{\mu} \cdot \binom{N_1-l_{12}+2k}{\mu-\nu} \binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}$$

$$\times (C-1)^{\mu-\nu} \cdot (C+1)^{\nu} \cdot \int_{-1}^{1} (t+C)^{-\mu-2} \ln|t|\,dt.$$

Das Integral $\int_{-1}^{1} (t+C)^{-\mu-2} \ln|t|\, dt$ ergibt [23]

$$\int_{-1}^{1} (t+C)^{-\mu-2} \ln|t|\, dt$$

$$= -\frac{1}{\mu+1} \frac{\ln|t|}{(t+C)^{\mu+1}} \Bigg|_{t=-1}^{1}$$

$$+ \frac{1}{(\mu+1)C^{\mu+1}} \cdot \left(\ln\left|\frac{t}{t+C}\right| + \sum_{\kappa=0}^{\mu} \frac{1}{\kappa} \cdot \left(\frac{C}{C+t}\right)^{\kappa} \right) \Bigg|_{t=-1}^{1}$$

(wie leicht zu zeigen ist, hat die Stammfunktion für $t \to 0$ den Grenzwert Null, so daß über die Polstelle des Integranden integriert werden kann)

$$= \frac{1}{(\mu+1)C^{\mu+1}} \cdot \left(\ln\frac{C-1}{C+1} + \sum_{\kappa=1}^{\mu} \frac{1}{\kappa} \cdot \left[\left(\frac{C}{C+1}\right)^{\kappa} - \left(\frac{C}{C-1}\right)^{\kappa} \right] \right),$$

und mit $C = (\alpha+\beta)/(\alpha-\beta)$,

$C+1 = 2\alpha/(\alpha-\beta)$,

$C-1 = 2\beta/(\alpha-\beta)$,

$\frac{C-1}{C+1} = \beta/\alpha$,

$\frac{C}{C+1} = \frac{\alpha+\beta}{2\alpha}$,

$\frac{C}{C-1} = \frac{\alpha+\beta}{2\beta}$ ist das

$$= \frac{1}{\mu+1} \left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\right)^{\mu+1} \cdot \left(\ln\frac{\beta}{\alpha} + \sum_{\kappa=1}^{\mu} \frac{1}{\kappa} \cdot \left[\left(\frac{\alpha+\beta}{2\alpha}\right)^{\kappa} - \left(\frac{\alpha+\beta}{2\beta}\right)^{\kappa} \right] \right).$$

Damit wird

$$A = (-1)^{N_2+l_{12}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N} \sum_{\nu=0}^{\mu} (-1)^{\mu} \cdot \binom{N_1-l_{12}+2k}{\mu-\nu} \binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}$$

$$\times \left(\frac{2\beta}{\alpha-\beta}\right)^{\mu-\nu} \cdot \left(\frac{2\alpha}{\alpha-\beta}\right)^{\nu} \cdot \frac{1}{\mu+1} \cdot \left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\right)^{\mu+1} \cdot \left(\ln\frac{\beta}{\alpha} + \sum_{\kappa=1}^{\mu} \frac{1}{\kappa} \left[\left(\frac{\alpha+\beta}{2\alpha}\right)^{\kappa} - \left(\frac{\alpha+\beta}{2\beta}\right)^{\kappa} \right] \right).$$

und $R_3^{\neq}$ läßt sich ausdrücken als

$$R_3^{\neq} = 4^{-l_{12}} \times$$

$$\left\{ -2 \cdot \frac{(-1)^{N_2+l_{12}} \cdot (N+1)!}{(\alpha-\beta)^{N+2}} \cdot \sum_{\mu=0}^{N} \frac{(-2)^{\mu}}{(\mu+1)(\alpha+\beta)^{\mu+1}} \right.$$

$$\times \left[\ln \frac{\beta}{\alpha} + \sum_{\kappa=0}^{\mu} \frac{1}{\kappa} \left[\left(\frac{\alpha+\beta}{2\alpha}\right)^{\kappa} - \left(\frac{\alpha+\beta}{2\beta}\right)^{\kappa} \right] \right] \times \sum_{\nu=0}^{\mu} \alpha^{\nu} \cdot \beta^{\mu-\nu}$$

$$\times \sum_{k=0}^{l_{12}} \sum_{j=0}^{k} (-4)^j \binom{N_1-l_{12}+2k}{\mu-\nu} \binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu} \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}} \binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$- 2 \sum_{k=0}^{l_{12}-1} \frac{(N_1-l_{12}+2k+1)!\,(N_2+l_{12}-2k-1)!}{\alpha^{N_1-l_{12}+2k+2} \cdot \beta^{N_2+l_{12}-2k}}$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{k} 4^{k-\nu} \cdot \binom{l_{12}-2k+2\nu-1}{\nu} \cdot \sum_{j=0}^{k-\nu} \frac{(-1)^j \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}}{2k-2\nu-2j+1} \right\} .$$

Für $\alpha = \beta$ ergibt die Integration über du (analog S. 89 unten)

$$R_3^{=} = 4^{-l_{12}} \times$$

$$\left\{ \frac{-2(N+1)!}{(2\alpha)^{N+2}} \cdot \sum_{k=0}^{l_{12}} \int_{-1}^{1} (1+t)^{N_1-l_{12}+2k} \cdot (1-t)^{N_2+l_{12}-2k} \ln|t|\, dt \right.$$

$$\times \sum_{j=0}^{k} (-4)^j \cdot \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}} \binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$- \frac{2}{\alpha^{N+2}} \cdot \sum_{k=0}^{l_{12}-1} (N_1-l_{12}+2k+1)! \cdot (N_2+l_{12}-2k-1)!$$

$$\left. \times \sum_{\nu=0}^{k} (-4)^{k-\nu} \binom{l_{12}-2k+2\nu-1}{\nu} \cdot \sum_{j=0}^{k-\nu} \frac{(-1)^j \binom{l_{12}}{j} \binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}}{2k-2\nu-2j+1} \right\} .$$

Im logarithmischen Teil werden die Binome ausmultipliziert:

$$(1+t)^{N_1-l_{12}+2k}\cdot(1-t)^{N_2+l_{12}-2k}$$

$$= \sum_{\kappa=0}^{N}\sum_{\nu=0}^{\kappa}(-1)^{\nu}\cdot\binom{N_1-l_{12}+2k}{\kappa-\nu}\binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}\cdot t^{\kappa}.$$

Es entstehen Summanden mit dem Integral

$$\int_{-1}^{1} t^{\kappa}\ln|t|\,dt = \begin{cases} \dfrac{-2}{(\kappa+1)^2} & \text{für gerades } \kappa, \\ 0 & \text{für ungerades } \kappa. \end{cases}$$

Zum Gesamtintegral tragen somit nur die Glieder mit $\kappa = 2\mu$, $\mu = 1, 2, \ldots, N/2$, bei. Die aus dem logarithmischen Teil entstehende Vierfachsumme wird so umnumeriert, daß der Bruch $-2/(2\mu+1)^2$ in die äußerste Summationsschleife kommt.

Faßt man nun noch im nichtlogarithmischen Teil $k-\nu-j =: \mu$ zusammen, so läßt sich auch dort durch geeignetes Umordnen die Division durch $2\mu+1$ in die äußerste Summe bringen, und man erhält

$$R_3^{=} = 4^{-l_{12}}\times$$

$$\Bigg\{\frac{4(N+1)!}{(2\alpha)^{N+2}}\cdot\sum_{\mu=0}^{[N/2]}\frac{1}{(2\mu+1)^2}\sum_{\nu=0}^{2\mu}\sum_{k=0}^{l_{12}}(-1)^{\nu}\cdot\binom{N_1-l_{12}+2k}{2\mu-\nu}\binom{N_2+l_{12}-2k}{\nu}$$

$$\times\sum_{j=0}^{k}(-4)^{j}\cdot\binom{l_{12}}{j}\binom{2l_{12}-2j}{l_{12}}\binom{l_{12}-2j}{k-j}$$

$$-\frac{2}{\alpha^{N+2}}\cdot\sum_{\mu=0}^{l_{12}-1}\frac{1}{2\mu+1}\cdot\sum_{k=\mu}^{l_{12}-1}(N_1-l_{12}+2k+1)!\cdot(N_2+l_{12}-2k-1)!$$

$$\times\sum_{\nu=0}^{k-\mu}(-1)^{\nu}\cdot 4^{\mu-\nu}\cdot\binom{l_{12}}{\nu}\binom{2l_{12}-2\nu}{l_{12}}\binom{2l_{12}-2\mu-2\nu-1}{k-\mu-\nu}\Bigg\}.$$

(Wie es scheint, lassen sich sowohl $R_3^{\neq}$ wie auch $R_3^{=}$ noch vereinfachen; insbesondere scheinen die ganzzahligen Summen in $R_3^{\neq}$ und $R_3^{=}$ einen Faktor $4^{l_{12}}$ zu enthalten. Dies konnte jedoch nicht mehr weiterverfolgt werden.)

2. Integrale über die Winkelfunktionen

Zusätzlich zu den Integralen über Produkte von 3 Legendrefunktionen,

$$\int_{-1}^{1} P_k^{|t|} \cdot P_l^{|u|} \cdot P_m^{|v|} \; (\cos\theta)\, d\cos\theta \qquad (t+u+v = 0)$$

entstehen aus Produkten $\langle \frac{1}{r_{12}} \phi_1\phi_2\phi_3 | \frac{1}{r_{23}} \phi_4\phi_5\phi_6 \rangle$ Integrale über Viererprodukte von Legendrefunktionen

$$\int_{-1}^{1} P_k^{|t|} \cdot P_l^{|u|} \cdot P_m^{|v|} \cdot P_n^{|w|} \; (\cos\theta)\, d\cos\theta.$$

Auch hier ist die Summe der oberen Indizes, t+u+v+w, Null; die Summe der unteren Indizes, k+l+m+n, muß gerade sein, da sonst der Integrand antisymmetrisch und das Integral Null wird.

Wie sich leicht zeigen läßt, gilt auch für Integrale über solche Viererprodukte (und allgemein über Produkte beliebig vieler Legendrefunktionen) eine Beziehung analog der von G a u n t [22] für Dreierprodukte bewiesenen Dreiecksregel:

> Ein Integral über ein Produkt assoziierter Legendrefunktionen $P_{l_i}^{|u_i|}$, bei dem die Summe der oberen Indizes u_i Null ist, verschwindet, wenn einer der unteren Indizes l_i größer ist als die Summe der übrigen.

Zum Beweis müssen lediglich die G a u n t schen Betrachtungen auf Produkte beliebig vieler Legendrefunktionen ausgedehnt werden. Wir betrachten also ein Integral

$$\int_{-1}^{1} P_{m_1}^{u_1} \cdot \ldots \cdot P_{m_\mu}^{u_\mu} \cdot P_{n_1}^{|v_1|} \cdot \ldots \cdot P_{n_\nu}^{|v_\nu|} \; (x)\, dx.$$

Alle u_i seien positiv (oder Null), alle v_j negativ (oder Null); die Summe der u_i sei entgegengesetzt gleich der Summe der v_j. Dann ist das Integral gleich

$$\frac{2^{-\Sigma m_i - \Sigma n_j}}{m_1! \cdots n_\nu!} \times \int_{-1}^{1} (1-x^2)^{(\Sigma u_i + \Sigma |v_j|)/2} \cdot \frac{d^{m_1+u_1}}{dx^{m_1+u_1}} (x^2-1)^{m_1} \cdot \ldots \cdot \frac{d^{n_\nu+|v_\nu|}}{dx^{n_\nu+|v_\nu|}} (x^2-1)^{n} \; dx.$$

Laut Voraussetzung ist

$$(1-x^2)^{(\Sigma u_i+\Sigma|v_j|)/2} = (1-x^2)^{\Sigma u_i} = (1-x^2)^{\Sigma|v_j|}.$$

Mit Hilfe der Umformung [24]

$$(1-x^2)^{|v_j|}\cdot\frac{d^{n_j+|v_j|}}{dx^{n_j+|v_j|}}(x^2-1)^{n_j} = (n_j+|v_j|;-1;2|v_j|)\cdot\frac{d^{n_j-|v_j|}}{dx^{n_j-|v_j|}}(x^2-1)^{n_j}$$

lassen sich die $(1-x^2)^{(\Sigma u_i+\Sigma|v_j|)/2}$ vollständig mit den $\frac{d^{n_j+|v_j|}}{dx^{n_j+|v_j|}}(x^2-1)^{n_j}$ - oder stattdessen mit den $\frac{d^{m_i+u_i}}{dx^{m_i+u_i}}(x^2-1)^{m_i}$ - zusammenfassen, und man erhält

$$\frac{2^{-\Sigma m_i-\Sigma n_j}}{m_1!\cdots n_\nu!}\cdot(n_1+|v_1|;-1;2|v_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu+|v_\nu|;-1;2|v_\nu|)$$

$$\times\int_{-1}^{1}\frac{d^{m_1+u_1}}{dx^{m_1+u_1}}(x^2-1)^{m_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{m_\mu+u_\mu}}{dx^{m_\mu+u_\mu}}(x^2-1)^{m_\mu}$$

$$\cdot\frac{d^{n_1-|v_1|}}{dx^{n_1-|v_1|}}(x^2-1)^{n_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{n_\nu-|v_\nu|}}{dx^{n_\nu-|v_\nu|}}(x^2-1)^{n_\nu}\,dx.$$

Der Ausdruck wird $(n_k-|v_k|)$mal partiell integriert, so daß der Faktor $\frac{d^{n_k-|v_k|}}{dx^{n_k-|v_k|}}(x-1)^{n_k}$ immer weiter integriert wird.

Die Stammfunktionen dieses Faktors sind an den Grenzen $x=\pm1$ Null; deshalb verschwinden die abgespaltenen Integrale, und übrig bleibt

$$\frac{2^{-\Sigma m_i-\Sigma n_j}}{m_1!\cdots n_\nu!}\cdot(n_1+|v_1|;-1;2|v_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu+|v_\nu|;-1;2|v_\nu|)$$

$$\times\int_{-1}^{1}(x^2-1)^{n_k}\cdot\frac{d^{n_k-|v_k|}}{dx^{n_k-|v_k|}}\left\{\frac{d^{m_1+u_1}}{dx^{m_1+u_1}}(x^2-1)^{m_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{m_\mu+u_\mu}}{dx^{m_\mu+u_\mu}}(x^2-1)^{m_\mu}\right.$$

$$\left.\cdot\frac{d^{n_1-|v_1|}}{dx^{n_1-|v_1|}}(x^2-1)^{n_1}\cdot\ldots\left\{\begin{array}{c}\text{ohne den}\\ \text{k-ten Faktor}\end{array}\right\}\ldots\frac{d^{n_\nu-|v_\nu|}}{dx^{n_\nu-|v_\nu|}}(x^2-1)^{n_\nu}\right\}dx.$$

Damit dieses Integral nicht Null wird, muß das $(n_k - |v_k|)$fach abzuleitende Polynom in der geschweiften Klammer mindestens $(n_k - |v_k|)$ten Grades sein.

Die $d^{m_i+u_i}/dx^{m_i+u_i}\{(x^2-1)^{m_i}\}$ sind vom Grad $m_i - u_i$,

die $d^{n_j-|v_j|}/dx^{n_j-|v_j|}\{(x^2-1)^{n_j}\}$ vom Grad $n_j + |v_j|$,

das ganze Polynom in der Klammer also vom Grad

$$\sum m_i + \sum_{j\neq k} n_j - \sum u + \sum_{j\neq k} |v_j|.$$

Es muß also gelten:

$$\sum m_i + \sum_{j\neq k} n_j - \sum u_i + \sum_{j\neq k} |v_j| \geq n_k - |v_k|$$

$$\sum m_i + \sum_{j\neq k} n_j - \sum u_i + \sum |v_j| \geq n_k$$

oder, da nach Voraussetzung $-\sum u_i + \sum |v_j| = 0$ ist:

$$\sum m_i + \sum_{j\neq k} n_j \geq n .$$

Das Integral wird also Null, wenn eines der n_j größer ist als die Summe der übrigen m_i und n_j zusammen. (Wenn man die $(1-x^2)^{\sum u_i}$ mit den $P_{l_i}^{u_i}$ zusammenfaßt, erhält man die entsprechende Aussage für die m_i.)

Die Umformung

$$(1-x^2)^{|v_j|} \cdot \frac{d^{n_j+|v_j|}}{dx^{n_j+|v_j|}} (x^2-1)^{n_j} = (n_j+|v_j|;-1;2|v_j|) \frac{d^{n_j-|v_j|}}{dx^{n_j-|v_j|}} (x^2-1)^{n_j}$$

erleichtert auch die Berechnung der Integrale über die Legendrefunktionen:

$$W = \int_{-1}^{1} P_{m_1}^{u_1} \cdot \ldots \cdot P_{m_\mu}^{u_\mu} \cdot P_{n_1}^{|v_1|} \cdot \ldots \cdot P_{n_\nu}^{|v_\nu|} (x)\, dx$$

$$\frac{(n_1+|\nu_1|;-1;2|\nu_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu+|\nu_\nu|;-1;2|\nu_\nu|)}{2^{m_1+\ldots+m_\mu}\cdot m_1!\cdot\ldots\cdot m_\mu!}$$

$$\times\int_{-1}^{+1}\frac{d^{m_1+u_1}}{dx^{m_1+u_1}}(x^2-1)^{m_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{m_\mu+u_\mu}}{dx^{m_\mu+u_\mu}}(x^2-1)^{m_\mu}$$

$$\cdot\frac{d^{n_1-|\nu_1|}}{dx^{n_1-|\nu_1|}}(x^2-1)^{n_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{n_\nu-|\nu_\nu|}}{dx^{n_\nu-|\nu_\nu|}}(x^2-1)^{n_\nu}\,dx$$

$$\frac{(n_1+|\nu_1|;-1;2|\nu_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu+|\nu_\nu|;-1;2|\nu_\nu|)}{2^{m_1+\ldots+m_\mu}\cdot m_1!\cdot\ldots\cdot m_\mu!}$$

$$\times\sum_{i_1=0}^{\left[\frac{m_1+u_1}{2}\right]}\cdots\sum_{i_\mu=0}^{\left[\frac{m_\mu+u_\mu}{2}\right]}\sum_{j_1=0}^{\left[\frac{n_1+|\nu_1|}{2}\right]}\cdots\sum_{j_\nu=0}^{\left[\frac{n_\nu+|\nu_\nu|}{2}\right]}$$

$$(-1)^{i_1+\ldots+i_\mu}\cdot\binom{m_1}{i_1}\cdot\ldots\cdot\binom{m_\mu}{i_\mu}\cdot\binom{n_1}{j_1}\cdot\ldots\cdot\binom{n_\nu}{j_\nu}$$

$$\times\int_{-1}^{+1}\frac{d^{m_1+\nu_1}}{dx^{m_1+\nu_1}}x^{2m_1-2i_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{m_\mu+u_\mu}}{dx^{m_\mu+u_\mu}}x^{2m_\mu-2i_\mu}$$

$$\cdot\frac{d^{n_1-|\nu_1|}}{dx^{n_1-|\nu_1|}}x^{2n_1-2j_1}\cdot\ldots\cdot\frac{d^{n_\nu-|\nu_\nu|}}{dx^{n_\nu-|\nu_\nu|}}x^{2n_\nu-2j_\nu}\,dx$$

$$\frac{(n_1+|\nu_1|;-1;2|\nu_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu+|\nu_\nu|;-1;2|\nu_\nu|)}{2^{m_1+\ldots+m_\mu}\cdot m_1!\cdot\ldots\cdot m_\mu!}$$

$$\times\sum_{i_1=0}^{\left[\frac{m_1+u_1}{2}\right]}\cdots\sum_{i_\mu=0}^{\left[\frac{m_\mu+u_\mu}{2}\right]}\sum_{j_1=0}^{\left[\frac{n_1+|\nu_1|}{2}\right]}\cdots\sum_{j_\nu=0}^{\left[\frac{n_\nu+|\nu_\nu|}{2}\right]}$$

$$(-1)^{i_1+\ldots+j_\nu}\cdot\binom{m_1}{i_1}\cdot\ldots\cdot\binom{m_\mu}{i_\mu}\binom{n_1}{j_1}\cdot\ldots\cdot\binom{n_\nu}{j_\nu}$$

$$\times(2m_1-2i_1;-1;m_1+u_1)\cdot\ldots\cdot(2m_\mu-2i_\mu;-1;m_\mu+u_\mu)$$

$$\times(2n_1-2j_1;-1;n_1-|\nu_1|)\cdot\ldots\cdot(2n_\nu-2j_\nu;-1;n_\nu-|\nu_\nu|)$$

$$\times\frac{2}{m_1+\ldots+n_\nu-2i_1-\ldots-2j_\nu+1}\cdot$$

Das Ergebnis läßt sich noch so umnumerieren, daß der Bruch in die äußerste Summe kommt. Hierzu wird $i_1 + \ldots + j_\nu$ zum neuen Zähler κ zusammengefaßt und - beispielsweise - i_1 durch $\kappa - i_2 - \ldots - j_\nu$ ersetzt.

κ läuft von 0 bis k/2, wenn k die Summe der unteren Indizes m_i, n_j ist. Die verbleibenden Zähler $i_2, \ldots, j_\nu$ laufen in den bisherigen Grenzen - mit der Einschränkung, daß ihre Summe nicht größer wird als κ.

$$W = 2\,\frac{(n_1-v_1;-1;2|v_1|)\cdot\ldots\cdot(n_\nu-v_\nu;-1;2|v_\nu|)}{2^{\Sigma m_i+\Sigma n_j}\cdot m_1!\cdot\ldots\cdot n_\nu!}$$

$$\times \sum_{\kappa=0}^{k/2} \frac{(-1)^\kappa}{k-2\kappa+1} \sum_{i_2=0}^{\left[\frac{m_2-u_2}{2}\right]} \cdots \sum_{i_\mu=0}^{\left[\frac{m_\mu-u_\mu}{2}\right]} \sum_{j_1=0}^{\left[\frac{n_1-v_1}{2}\right]} \cdots \sum_{j_\nu=0}^{\left[\frac{n_\nu-v_\nu}{2}\right]}$$

$$\binom{m_1}{\kappa-i_1-\ldots-j_\nu}\cdot\binom{m_2}{i_2}\cdot\ldots\cdot\binom{m_\mu}{i_\mu}\cdot\binom{n_1}{j_1}\cdot\ldots\cdot\binom{n_\nu}{j_\nu}$$

$$\times\,(2m_1-2\kappa+2i_2+\ldots+2j_\nu;-1;m_1+u_1)$$

$$\times\,(2m_2-2i_2;-1;m_2+u_2)\cdot\ldots\cdot(2m_\mu-2i_\mu;-1;m_\mu+u_\mu)$$

$$\times\,(2n_1-2j_1;-1;n_1+v_1)\cdot\ldots\cdot(2n_\nu-2j_\nu;-1;n_\nu+v_\nu)\ .$$

Programmierung:

Das Programm erhält als Parameter die unteren und oberen Indizes der Legendrefunktionen, die oberen mit Vorzeichen.

Von jeder Funktion $P_n^{|v|}$, deren oberer Index v negativ ist, wird die Faktorielle $(n-v;-1;2|v|)$ berechnet.

Bei der anschließenden Berechnung der Mehrfachsumme können dann, wie die Formel zeigt, positive und negative obere Indizes in gleicher Weise verarbeitet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1 A.WEINSTEIN, W.STENGER: Methods of Intermediate Problems for Eigenvalues. Academic Press, New York / London 1972 (Kap. 5)

2 N.W.BAZLEY, Phys.Rev. 120, 144 (1960)
N.W.BAZLEY, D.W.FOX, Phys.Rev. 124, 483 (1961)

3 D.W.FOX, SIAM J.Math.Anal. 3, 617 (1972)

4 D.W.FOX, V.G.SIGILLITO, ZAMP 23, 392 (1972)

5 R.N.HILL, J.Math.Phys. 18, 2316 (1977)

6 H.KLEINDIENST: Untersuchungen über das Spektrum von Schrödinger-Operatoren. Habilitationsschrift, Düsseldorf 1975 (S. 50 ff.)

7 H.KLEINDIENST, W.ALTMANN, Int.J.Quant.Chem. 10, 873 (1976)

8 R.PAVANI, E.CLEMENTI, J.Chem.Phys. 67, 3403 (1977)

9 W.KUTZELNIGG, Fortschr.Chem.Forsch. 41, 31 (1973)

10 G.LIE, E.CLEMENTI, J.Chem.Phys. 60, 1275 (1974)

11 J.v.NEUMANN: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik Springer-Verlag Berlin 1981

12 G.HELLWIG: Differentialoperatoren der mathematischen Physik. Springer-Verlag Berlin 1964

13 H.KLEINDIENST, G.PAULI, W.WÜLLER, Theor.Chim.Acta (Berl.) 59, 451 (1981)

14 D.M.BISHOP, Mod.Phys. 28, 1397 (1974)

15 J.A.POPLE, D.L.BEVERIDGE: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw Hill, New York 1970 (Kap. 1, 2)

16 C.C.J.ROOTHAAN, Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951)

17 CH.L.PERRIN: Mathematics for Chemists. Wiley-Interscience New York / London 1970 (S. 39, 199)

18 C.C.J.ROOTHAAN, L.M.SACHS, A.W.WEISS, Rev.Mod.Phys. 32, 186 (1960)

19 S.HUZINAGA, J.Chem.Phys. 67, 5973 (1977)

20 H.EYRING, J.WALTER, G.KIMBALL: Quantum Chemistry. J.Wiley & Sons, New York 1970 (Anhang III, S. 363 ff.)

21 s. (20), Anhang V (S. 369 ff.)

22 J.A.GAUNT, Philosophical Transactions of the Royal Society of London / A 228, 151 (1929) (Anhang, S. 192 ff.)

23 W.GRÖBNER, N.HOFREITER: Integraltafel 1.Teil. Springer-Verlag Wien / New York 1965 (Nr. 322. 6 b)

24 J.LENSE: Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik. W. de Gruyter & Co., Berlin 1953 (S. 156 f.)

LEBENSLAUF

Am 29.April 1951 wurde ich in Osnabrück geboren. Meine Eltern sind der Bundesbahnbeamte Albert Pauli († 1975) und Gerda Pauli geb. Hölter.

Die Grundschule besuchte ich 1957/58 in Bünde / Westfalen und ab 1958 in Wuppertal - Barmen, wo ich 1961 auf das mathematisch - naturwissenschaftliche Carl - Duisberg - Gymnasium wechselte. Im Juni 1969 bestand ich dort die Reifeprüfung, und im darauffolgenden Herbst begann ich an der Universität Düsseldorf das Chemiestudium.

Die mündliche Diplomprüfung legte ich im Februar 1976 ab; es folgt von Mai 1976 bis April 1977 die Diplomarbeit zum Thema "Verwendung von Slater- und Gauss - Basen bei der Berechnung von Eigenwerten" im Institut für Physikalische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-H. Perkampus und von Prof. Dr. H. Kleindienst, der auch die vorliegende Arbeit betreut hat.

Mit der Arbeit an dieser Dissertation begann ich im Sommer 1977.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353